Untersuchungen über die Ring-Ketten-Tautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Heinz Sönke

aus Stettin

Marburg 1933

Dissertationsdruckerei und Verlag Konrad Triltsch, Würzburg

Als Dissertation angenommen
am 5. Mai 1933

Berichterstatter:
Professor Dr. H. Meerwein.

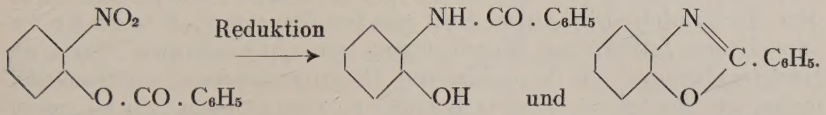
Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 1933.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

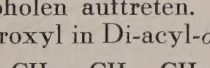
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

Vor nunmehr 50 Jahren, im Jahre 1883, wies als Erster Böttcher[1]) auf eine intramolekulare Umlagerung hin, bei der eine Verschiebung einer Acylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff stattfindet. Er erhielt damals beim Reduzieren von o-Nitrobenzoyl-phenol nicht das erwartete o-Amido-O-benzoyl-phenol, sondern ein Gemisch des isomeren o-N-Benzoyl-amino-phenols und der zugehörigen Anhydrobase:



Ähnliche Wanderungen von Acylgruppen vom Sauerstoff zum Stickstoff und umgekehrt vom Stickstoff zum Sauerstoff, ferner vom Stickstoff zum Stickstoff und schließlich vom Schwefel zum Stickstoff bei Derivaten des o-Oxy-benzylamins, des o-Oxy-benzyl-hydrazins, der Phenyl-hydrazone von o-Oxy-aldehyden, von Salicylamid, bei aliphatischen Amino-alkoholen und -ketonen und bei Amino-thio-phenolen wurden in großer Zahl besonders von v. Auwers[2]), Einhorn, Gabriel, Titherley, Widman und Lankelma und Knauf[3]) beobachtet und systematisch untersucht. E. Fischer[4]) hat dann festgestellt, daß derartige Wanderungen von Acylgruppen auch von einem Sauerstoff-atom zum benachbarten Sauerstoff-atom im Verlauf verschiedener Reaktionen bei partiell acylierten mehrwertigen Phenolen und mehrwertigen Alkoholen auftreten. Er fand, daß beim Ersatz des Jodatoms durch Hydroxyl in Di-acyl-α-jod-hydrinen der Formel:



[1]) W. Böttcher: B. **16**, 629 (1883).

[2]) Eine bis 1918 vollständige Zusammenstellung der Literatur findet sich bei E. Fischer und M. Bergmann: B. **51**, 52 (1918).

[3]) H. Lankelma und A. Knauf: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 309 (1931).

[4]) E. Fischer u. M. Bergmann: B. **51**, 45 (1918), B. **53**, 1621, 1634 (1920); vgl. auch H. Hibbert u. N. Carter: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1601 (1929); H. Hibbert u. M. Whelen: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1943 (1929); M. Bergmann u. P. Dangschat: B. **52**, 371 (1919); E. Pacsu: B. **56**, 407 (1923); E. Pacsu u. L. v. Vargha: B. **59**, 2818 (1926); E. Pacsu u. Ch. Stieber: B. **62**, 2974 (1929); O. Kubota und A. G. Perkin: Journ. chem. Soc. London **1925**, 1889; A. G. Perkin und R. Storey: Journ. chem. Soc. London **1928**, 229; A. G. Perkin und C. Story: Journ. chem. Soc. London **1929**, 1399; A. Fairbourne und G. Cowdrey: Journ. chem. Soc. London **1929**, 129; A. Fairbourne: Journ. chem. Soc. London **1929** 1151, 2232; A. Grün u. F. Wittka: B. **54**, 273, 290 (1921).

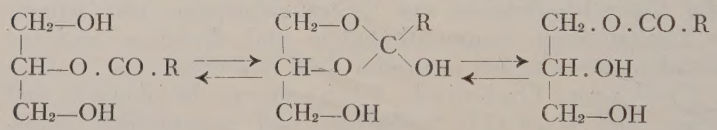
nicht das erwartete unsymmetrische α,β-Diacyl-glycerin, sondern unter Wanderung einer Acylgruppe ein symmetrisches α,α'-Diacyl-glycerin:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ OAc & & OH & & OAc \end{array}$$

entsteht. Eine ähnliche Wanderung des Galloylrestes wurde bei der Verseifung der Penta-acetyl-digallussäure beobachtet.

Eine besondere Rolle spielen diese Acylwanderungen in der Zuckerreihe bei acylierten Zuckern, wie sie in zahlreichen Fällen von Helferich[5]), Josephson[6]), Freudenberg[7]), Braun[8]), Haworth[9]) und Ohle[10]) beobachtet wurden. Es handelt sich hierbei nicht wie bei den von E. Fischer beschriebenen Fällen um Wanderungen von Acylgruppen von einer Hydroxylgruppe zur benachbarten Hydroxylgruppe, sondern vielmehr um Acylverschiebungen zwischen zwei zueinander in 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Stellung stehenden Hydroxylgruppen.

Zur Erklärung dieser Umlagerungserscheinungen hat E. Fischer[4]) die Zwischenbildung von cyklischen Orthosäure-Derivaten in folgendem Sinne angenommen:



Dieser Auffassung vom Reaktionsmechanismus haben sich Helferich[5]), Hibbert[4]), Haworth[9]), Josephson[6]), Skrabal[11]), Freudenberg[7]) und Braun[8]) angeschlossen[12]).

---

[5]) B. Helferich und W. Klein: A. **450**, 221 (1926); B. Helferich und W. Klein: A. **455**, 173 (1927); B. Helferich und A. Müller: B. **63**, 2142 (1930); B. Helferich, H. Bredereck u. A. Schneidmüller: A. **458**, 111 (1927).

[6]) K. Josephson: A. **472**, 217 (1929); Svensk. Kem. Tidskr. **41**, 99 (C. **1929** II. 1396); B. **63**, 3089 (1930).

[7]) K. Freudenberg und O. Ivers: B. **55**, 929 (1922); K. Freudenberg, H. v. Hochstetter und H. Engels: B. **58**, 666 (1925); K. Freudenberg, W. Dürr und H. v. Hochstetter: B. **61**, 1735 (1928); K. Freudenberg und H. Scholz: B. **63**, 1969 (1930); K. Freudenberg: Naturwiss. **18**, 393 (1930).

[8]) E. Braun: B. **63**, 1972 (1930).

[9]) W. N. Haworth, E. Hirst u. E. Miller: Journ. chem. Soc. London **1929**, 2469; W. N. Haworth, H. Bott u. E. Hirst: Journ. chem. Soc. London **1930**, 1395; W. N. Haworth, E. Hirst u. E. Teece: Journ. chem. Soc. London **1930**, 1405; W. N. Haworth, E. Hirst u. E. Teece: Journ. chem. Soc. London **1931**, 2858; W. N. Haworth, E. Hirst u. H. Samuels: Journ. chem. Soc. London 193[illegible] 1.

[10]) H. Ohle: B. **57**, 403 (1924); H. Ohle und E. Dickhäuser: B. **58**, 2593 (1925).

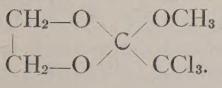
[11]) A. Skrabal und M. Zlatewa: Monatsh. Chem. **47**, 39 (1926).

[12]) vgl. dazu auch die abweichende Auffassung von A. Grün: B. **54**, 290 (1921).

Bei allen diesen Acylwanderungen handelt es sich letzten Endes um eine intramolekular verlaufende Umesterung, wie sie zwischen zwei Molekülen bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureester in großer Zahl schon beobachtet sind[13]). Damit stimmt auch überein, daß die wahre Umesterung ebenso wie die Acylwanderung bei mehrwertigen Phenolen und Alkoholen nach E. Fischer[4]), Hibbert[4]), Helferich[5]) und Josephsohn[6]) durch Alkalien oder Säuren beschleunigt wird.

Beweise für das Auftreten cyklischer Orthosäurederivate, wie sie zuerst E. Fischer[4]) zur Erklärung der Acylwanderung angenommen hat, liegen bisher nicht vor[14]). Eine Beobachtung in dieser Richtung haben H. Meerwein und G. Hinz[15]) bei der Methylierung des Monotrichloracetyl-glykols, $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$, mit Diazomethan gemacht. Sie fanden, daß das Mono-trichloracetyl-glykol sich überraschend leicht methylieren läßt.

Die Eigenschaften des entstehenden Methyläthers, seine Widerstandsfähigkeit gegenüber Alkali und seine leichte Verseifbarkeit durch ganz verdünnte Säuren sind jedoch mit der Formel $CCl_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ nicht vereinbar. Sie sprechen vielmehr für das Vorliegen eines cyklischen Orthoesters der Formel:

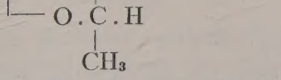


Es wurde daher angenommen, daß bereits das Monotrichloracetyl-glykol ein cyklisches Orthosäure-Derivat darstellt von der Formel:

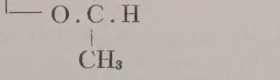
---

[13]) s. Literaturangaben in Houben: Die Methoden der organischen Chemie, III. Auflage 1925, II. Band, Kapitel: Verestern und Verseifen von K. Hess: Alkoholyse: S. 704 ff.

[14]) In dem γ-Monoacetyl-methylrhamnosid und dem γ-Triacetyl-methylrhamnosid liegen nach den Untersuchungen von Freudenberg[7]) und Braun[8]) Methylester derartiger cyklischer Orthosäurederivate vor:



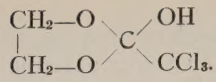
γ-Triacetyl-methyl-rhamnosid.



γ-Monoacetyl-methyl-rhamnosid.

vgl. auch: P. A. Levene u. R. S. Tipson: Journ. Biol. Chem. **90**, 89 (1931); C. **1931** II. 2597 und W. N. Haworth, H. Bott und E. Hirst: Journ. chem. Soc. London **1930**, 1395.

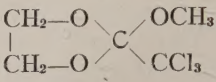
[15]) H. Meerwein und G. Hinz: A. **484**, 7 (1930).



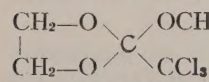
Bei dieser Annahme findet die relativ stark saure Natur des Monotrichloracetyl-glykols, die in der außerordentlich lebhaften Reaktion mit Diazomethan zum Ausdruck kommt, eine befriedigende Erklärung. In dieser cyklischen Form stellt ja das Trichloracetyl-glykol ein Derivat des Trichloräthylalkohols dar, dessen saure Natur aus seiner Löslichkeit in Alkali und seiner leichten Methylierbarkeit mit Diazomethan hervorgeht [16]).

Ich habe diese Beobachtung von H. Meerwein und G. Hinz weiter verfolgt und berichte im folgenden über die Ergebnisse dieser Untersuchung.

Die Formel des aus dem Mono-trichloracetyl-glykol mit Diazomethan entstehenden Methyläthers konnte zunächst im Sinne der Formel:



weiter gestützt werden. Es gelang nämlich durch Umsetzung von Trichloracetyl-chlorid mit Glykolmonomethyläther den isomeren acyklischen Methyläther, $CCl_3 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, zu erhalten. Die beiden Verbindungen sind, wie folgende Gegenüberstellung erkennen läßt, vollkommen verschieden:

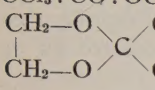
Substanz	d_4^{20}	Sdp.	Schmp.	Geruch
	1.4904 [17])	112—113° (10 mm)	78—78.5°	campherartig
$CCl_3.CO.OCH_2.CH_2.OCH_3$	1.3866	92—93° (10 mm)	14.6—14.8°	esterartig.

Besonders charakteristisch ist das verschiedene Verhalten der beiden isomeren Verbindungen gegenüber Wasser und verdünntem Alkali. Der wahre acyklische Trichloracetyl-glykolmethyläther wird wie alle Trichloressigester [18]) schon in der Kälte durch Wasser und verdünntes Alkali quantitativ zu Trichloressigsäure und Glykolmonomethyläther verseift, während, wie schon erwähnt, der durch Methylierung des Trichloracetyl-glykols erhaltene Methyläther unter diesen Bedingungen vollständig unverändert bleibt. Dieses charakteristische Verhalten zeigt die folgende Tabelle:

[16]) H. Meerwein, Th. Bersin und W. Burneleit: B. **62**, 1006 Anm. (1926).

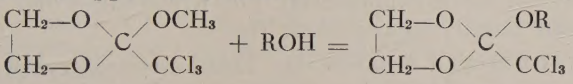
[17]) Die Dichte wurde bei 100.5° zu 1.4155 bestimmt. Bei der Umrechnung auf 20° wurde pro Grad eine Korrektur von 0.00093 angewandt.

[18]) Die schnelle Verseifung des Trichloressigsäuremethylesters hängt mit seiner leichteren Löslichkeit in Wasser zusammen. Vgl. auch R. Löwenherz: Z. phys. Chem. **15**, 389 (1894); J. J. Sudborough u. M. E. Feilmann: C. **1898**, I. 321; A. Skrabal u. M. Rückert: Monatsh. Chem. **50**, 369 (1928).

Substanz	Verseifung in Proz. der Theorie nach 10 Min.	nach 13 Std.
$CCl_3 . CO . OCH_3$	100.2	—
$CCl_3 . CO . OCH_2 . CH_2 . OCH_3$	11.34	99.88
	0	0

Damit ist es möglich, durch eine einfache Titration die beiden isomeren Ester nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß bei der Methylierung des Mono-trichloracetyl-glykols mit Diazomethan ausschließlich der cyklische Methyläther entsteht.

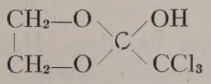
Völlig eindeutig wird die Konstitution des cyklischen Methyläthers dadurch bewiesen, daß es ebenso wie bei acyklischen Orthosäureestern[19]) gelingt, die OCH_3-Gruppe durch Behandlung mit anderen Alkoholen in Gegenwart von etwas Salzsäure durch andere Alkoxylgruppen zu ersetzen:



Auf diese Weise wurde aus dem Methyläster der Äthyl-, n-Propyl- und n-Butyläther erhalten.

Bei einer acyklischen Formulierung des Methyläthers müßten bei einer derartigen Umesterung unter Abspaltung des Methylglykolrestes einfache Trichloressigester entstehen. Dies wurde bei dem weiter unten beschriebenen, acyklischen Dichloracetyl-glykolmethyläther, $CHCl_2 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OCH_3$, nachgeprüft und bestätigt. Beim Erhitzen mit überschüssigem n-Butylalkohol und etwas gasförmiger Salzsäure wurde quantitativ Dichloressigsäure-n-butylester und Glykolmonomethyläther erhalten.

Damit ist jeder Zweifel an der cyklischen Struktur des aus Trichloracetyl-glykol und Diazomethan entstehenden Methyläthers beseitigt und somit nachgewiesen, daß das Trichloracetyl-glykol als cyklisches Orthosäure-Derivat im Sinne der Formel:



zu reagieren vermag.

Demgegenüber sind eine ganze Reihe von Reaktionen des Monotrichloracetyl-glykols nur unter Zugrundelegung der acyklischen Formel: $CCl_3 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ verständlich. So wird das Mono-trichloracetyl-glykol schon in der Kälte durch Wasser oder ganz verdünnte Natronlauge mit der für die Trichloressigester charakteristischen Leichtigkeit zu Trichloressigsäure

[19]) Gerhardt, Diss. Bonn 1910, S. 22.

und Glykol verseift. Ebenso erfolgt beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die Chloroformlösung des Mono-trichloracetyl-glykols glatte Spaltung in Trichlor-acetamid und Glykol:

$$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.OH \xrightarrow{NH_3} CCl_3.CO.NH_2 + CH_2OH.CH_2OH.$$

Auch bei verschiedenartiger Änderung der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, ein Ammoniumsalz der cyklischen Orthosäure zu erhalten.

Auch mit Acetylchlorid und Thionylchlorid reagiert das Mono-trichloracetyl-glykol in seiner acyklischen Form. Mit Acetylchlorid entsteht glatt das Acetyl-trichloracetyl-glykol von der Formel: $CCl_3.CO.OCH_2.CH_2.O.CO.CH_3$.

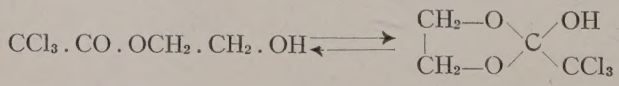
Durch Schütteln mit Wasser oder verdünntem Alkali in der Kälte wird die Verbindung quantitativ zu Trichloressigsäure und Glykolmonoacetat verseift:

$$CCl_3.CO.OCH_2.CH_2.O.CO.CH_3 + H_2O = CCl_3.COOH + CH_2OH.CH_2.O.CO.CH_3.$$

Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Umsetzung von Trichloracetyl-chlorid mit Glykolmonoacetat. Die Konstitution der Acetylverbindung steht damit unzweifelhaft fest.

Mit Thionylchlorid reagiert das Trichloracetyl-glykol lebhaft und glatt unter ausschließlicher Bildung der Trichloracetylverbindung des Äthylenchlorhydrins: $CCl_3.CO.OCH_2.CH_2Cl$. Die Konstitution dieser Verbindung wird einerseits durch ihre glatte Spaltung in Trichloressigsäure und Äthylenchlorhydrin beim Schütteln mit Wasser oder verdünnter Lauge, andererseits durch ihre Synthese aus Trichloracetyl-chlorid und Äthylenchlorhydrin bewiesen.

Damit ist das Mono-trichloracetyl-glykol eindeutig als tautomere Verbindung charakterisiert, indem es sowohl als wahres acyklisches Glykol-derivat, als auch als Orthotrichloressigsäure-derivat zu reagieren vermag. Man wird annehmen dürfen, daß in dem flüssigen Mono-trichloracetyl-glykol ein Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen:



vorliegt. Es handelt sich somit bei dem Mono-trichloracetyl-glykol um einen Fall von Ring-Ketten-Tautomerie.

Versuche, durch häufiges fraktioniertes Destillieren im Hochvakuum aus einem Ladenburgkolben aus Quarzglas [20]) eine Trennung der beiden tautomeren Formen zu erreichen, waren vergeblich. In keinem Fall wurde auch nur ein Anzeichen dafür gefunden, daß das Mono-trichloracetyl-glykol aus zwei Isomeren besteht.

---

[20]) Vgl. die Trennung der beiden tautomeren Formen des Acetessigesters: K. H. Meyer und V. Schoeller B. **53**, 1410 (1920); K. H Meyer und Hopff: B. **54**, 579 (1921).

Da ein Schluß, in welchem Mengenverhältnis die beiden tautomeren Formen des Mono-trichloracetyl-glykols in dem flüssigen Ester enthalten sind, aus dem chemischen Verhalten des Esters nicht gezogen werden konnte, wurden zur Entscheidung dieser Frage physikalische Methoden herangezogen und zwar die Ultraviolett-Absorption und die Molekular-Refraktion.

Die erste Methode, die Untersuchung der Ultraviolett-Absorption, schien deshalb aussichtsreich zu sein, weil bei dem Übergang des acyklischen Esters in die cyklische Form die CO-Gruppe verschwindet. Aus vielen Untersuchungen[21]) kennt man genau die Lage der Absorption der Carbonylgruppe und weiß ferner, daß bei Aufrichtung der Carbonyldoppelbindung durch Anlagerung von Wasser oder Alkohol die Absorption in das Gebiet kürzerer Wellen verschoben wird. Leider liegen die Verhältnisse bei den hier in Frage kommenden halogenierten Säureestern besonders ungünstig. Wie aus den Untersuchungen von Ley und Hünecke[22]) hervorgeht und durch eigene Versuche bestätigt wurde[23]), zeigt der Trichloressigsäure-äthylester in reinem Zustand und in Heptanlösung annähernd die gleiche Absorption wie in alkoholischer Lösung, obwohl man annehmen darf, daß der Trichloressigester in verdünnter alkoholischer Lösung zum erheblichen Teil in Form des Orthosäurederivats

$$CCl_3 . C(OR)_2(OH)$$

vorliegt[24]).

Die Tafel auf der nächsten Seite gibt die von mir ermittelten Absorptionskurven wieder.

Die Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die CCl_3-Gruppe im gleichen Gebiet absorbiert[25]), wie die CO-Gruppe und daher eine Überlagerung der beiden Absorptionsbanden eintritt. Die Bestimmung der Ultraviolettabsorption des Trichloracetyl-glykols ermöglicht es demnach nicht, eine Aussage über die Lage des Gleichgewichts zwischen der acyklischen und cyklischen Form dieser Verbindung zu machen.

Günstigere Ergebnisse wurden durch Bestimmung der Molekular-Refraktion erzielt. Zunächst wurden die Molekular-Refraktionen von einfachen Trichloressigestern bestimmt und sol-

---

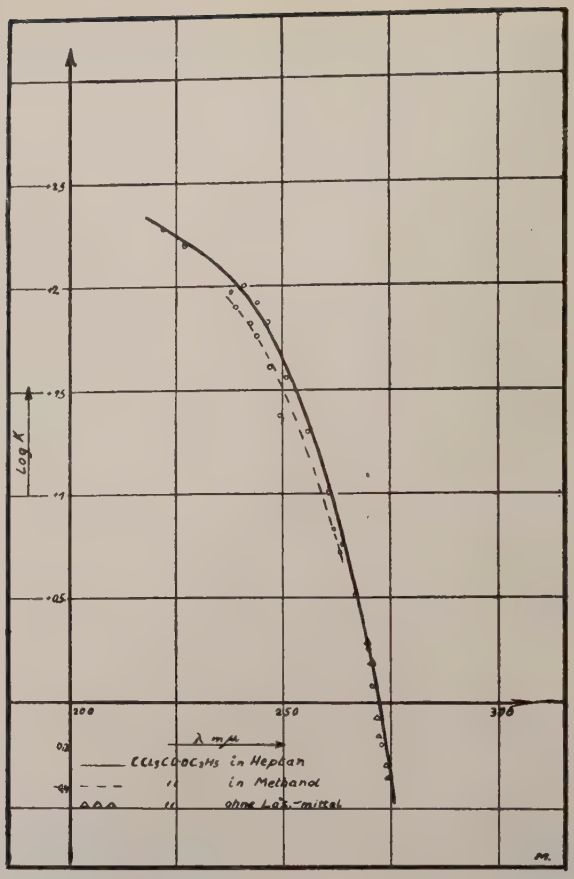
[21]) W. Herold: Ztschr. physikal. Chem. (B) **18**, 265, (1932) s. dort Literatur der älteren Arbeiten von K. L. Wolf, W. Herold und Mitarbeiter; E. Braun: B. **63**, 1972 (1930); G. Scheibe: B. **57**, 1330 (1924); B. **58**, 586 (1925); B. **59**, 1321, 2617 (1926); B. **60**, 1406 (1927).

[22]) H. Ley u. Hünecke: B. **59**, 510 (1926).

[23]) An dieser Stelle sei Herrn Dr. Springemann für die Einführung in Ultravioletttabsorptionsmessungen und Auswertung ihrer Versuchsergebnisse nochmals gedankt.

[24]) Vgl. die Anlagerungsverbindungen von Natriumäthylat an Trifluoressigester, F. Swarts: Bull. Soc. Chim. Belgique **35**, 412 (1926), (C. **1927** I. 996).

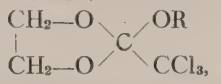
[25]) Nach Privatmitteilungen von Prof. G. Scheibe und Prof. K. L. Wolf.



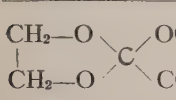
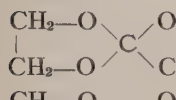
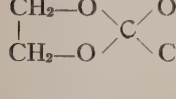
chen Derivaten des Trichloracetyl-glykols, die einwandfrei acyklische Struktur besitzen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Substanz	M_D		EM_D
	Ber.	Gef.	
$CCl_3 . CO . OCH_3$	32.31	32.51	+ 0.20
$CCl_3 . CO . OC_2H_5$	36.93	37.12	+ 0.19
$CCl_3 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OCH_3$	43.19	43.44	+ 0.25
$CCl_3 . CO . O . CH_2 . CH_2 . O . CO . CH_3$ (aus $CH_3 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OH$ + $CCl_3 . CO . Cl$)	47.82	47.83	+ 0.01
$CCl_3 . CO . O . CH_2 . CH_2Cl$ (aus $CCl_3 . CO . Cl$ + $CH_2OH . CH_2Cl$)	41.79	41.98	+ 0.19

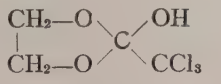
Hiernach zeigen die einfachen Trichloressigester[26]) ebenso wie die acyklischen Derivate des Trichloracetyl-glykols von der allgemeinen Formel $CCl_3.CO.OCH_2.CH_2.X$ ganz normale Molarrefraktion. Demgegenüber zeigen die zweifellos cyklisch gebauten Äther des Trichloracetyl-glykols von der allgemeinen Formel:



wie die folgende Tabelle erkennen läßt, gegen die für die cyklische Form berechneten Molar-Refraktionen eine beträchtliche Depression von etwa 0.4—0.5[27]).

Substanz	M_D Ber.	M_D Gef.	EM_D
	47.24	46.69	— 0.54
	51.85	51.37	— 0.48
		51.40	— 0.45
	56.47	56.05	— 0.42
		56.10	— 0.37

Betrachtet man auf Grund dieser Ergebnisse die Molekularrefraktion des Trichloracetyl-glykols unter Berücksichtigung der für die acyklische und cyklische Form berechneten Werte,

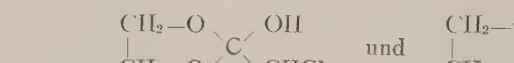
Gefunden M_D	Berechnet für	M_D	EM_D
38,72	$HO.CH_2.CH_2.O.CO.CCl_3$	38.45	+ 0.27
		37.89	+ 0.83

so sieht man, daß bei Zugrundelegung der acyklischen Formel das Trichloracetyl-glykol die auch bei den übrigen Trichloressigsäure-estern beobachtete normale Exaltation von 0.2 bis 0.3 aufweist, während bei der Annahme der cyklischen Form an Stelle der zu erwartenden Depression von 0.4—0.5 sich eine Exaltation von 0.85 ergibt. Es folgt daraus, daß das Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen des Trichloracetyl-glykols fast vollständig auf der Seite der acyklischen Form liegt.

[26]) vgl. K. v. Auwers u. M. Schmidt: B. **46**, 487 (1913) und Diss. von Bock, Königsberg (1926).

[27]) Die acyklischen Orthoameisensäure-ester zeigen nach P. Sah u. T. S. Ma: Journ. Amer. Soc. **54**, 2964 (1932) keine erheblichen Abweichungen von den berechneten Molar-Refraktionen.

Die Untersuchung wurde dann auf das Mono-dichloracetyl-glykol, $CHCl_2.CO.O.CH_2.CH_2.OH$, und auf das Monochloracetyl-glykol, $CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.OH$, ausgedehnt. Es war anzunehmen, daß ebenso wie bei den halogenierten Aldehyden und Ketonen mit abnehmender Zahl der Chloratome die Additionsfähigkeit der CO-Gruppe [28]) und damit die Neigung dieser Verbindungen zur Bildung cyklischer Orthosäure-ester, wie



abnimmt. Diese naheliegende Vermutung ist bereits von Hibbert [29]), auf dessen Arbeiten weiter unten näher eingegangen werden soll, ausgesprochen.

Das Verhalten des Mono-dichloracetyl-glykols, $CHCl_2.CO.O.CH_2.CH_2.OH$, und des Mono-chloracetyl-glykols, $CH_2Cl.CO.OCH_2.CH_2.OH$, bei der Methylierung mit Diazomethan haben diese Erwartungen bestätigt. Beide Ester reagieren energisch mit Diazomethan. Die Reaktionen verlaufen jedoch in beiden Fällen nicht so glatt wie beim Mono-trichloracetyl-glykol. Hier entstehen vielmehr neben den Methyläthern des Dichloracethyl-glykols bzw. Chloracetyl-glykols eine ganze Reihe von Nebenprodukten, deren Entstehen auf eine Disproportionierung der Mono-acyl-glykole in Glykol und Di-acyl-glykole zurückzuführen ist, wie sie bereits von E. Fischer [4]) bei den Acylverbindungen der monoacylierten Glykole beobachtet worden ist:

Diese intramolekulare Umesterung wird wahrscheinlich durch die bei der Methylierung stets als Nebenprodukt auftretenden, basischen, stickstoffhaltigen Substanzen begünstigt.

Es gelang, teils durch Destillation, teils durch Umsetzung mit Borsäure und Zersetzung der entstehenden Borsäureester mit Wasser oder verd. Alkali nach dem Verfahren des D.R.P. 448 419 bei der Methylierung des Mono-dichloracetyl-glykols neben dem erwarteten Methylierungsprodukt folgende Substanzen zu isolieren und einwandfrei zu identifizieren: Glykol, Glykolmonomethyläther, Glykoldimethyläther, Di-dichloracetyl-glykol: $\begin{matrix} CH_2.O.CO.CHCl_2 \\ | \\ CH_2.O.CO.CHCl_2 \end{matrix}$ und Dichloressigsäure-methylester.

Bei der Methylierung des Monochloracetyl-glykols wurden in gleicher Weise neben dem zu erwartenden Methyläther die folgenden Verbindungen isoliert und identifiziert:

[28]) W. Herold: Ztschr. physik. Chem. (B) **18**, 289 (1932).
[29]) H. Hibbert u. M. Greig: Canadian Journ. **1931**, 254.

Glykol, Glykolmonomethyläther, Glykoldimethyläther, Di-monochloracetyl-glykol:

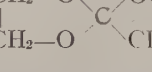
$CH_2 . O . CO . CH_2Cl$

$CH_2 . O . CO . CH_2Cl$

und Chloressigsäure-methylester.

Während sich in beiden Fällen das Auftreten der ersten vier angeführten Produkte zwanglos als Folge der Disproportionierung des Mono-dichlor- bzw. des Mono-chloracetyl-glykols erklärt, ist die Entstehung des Dichloressigsäure-methylesters bzw. des Mono-chloressigsäure-methylesters überraschend. Auch bei der Methylierung des Trichloracetyl-glykols ist eine ganz geringe Menge Trichloressigsäure-methylester nachgewiesen worden. Eine plausible Erklärung für das Auftreten dieser Verbindungen kann noch nicht gegeben werden, da die Methylierungen unter vollkommenem Ausschluß von Wasser vorgenommen wurden. Es sei hierbei auf das von H. Meerwein und G. Hinz[30]) beobachtete Auftreten von Essigsäure-methylester bei der Methylierung von Glykolmonoacetat mit Diazomethan hingewiesen.

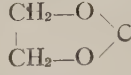
Das neben den oben angeführten Nebenprodukten entstehende, wahre Methylierungsprodukt des Mono-dichloracetyl-glykols stellt ein farbloses, esterartig riechendes Öl vom Sdp. $_{1,6}$ 69–70° dar. Die Verbindung erweist sich trotz der richtigen Zusammensetzung und des konstanten Siedepunktes als nicht einheitlich. Dies zeigt schon die gefundene Molekular-Refraktion, die, wie die folgende Zusammenstellung ergibt, weder für den acyklischen, noch für den cyklischen Dichloracetyl-glykol-methyläther stimmende Werte ergibt:

Gefunden M_D	Berechnet für	M_D	EM_D
38.07	$CH_3O . CH_2 . CH_2 . O . CO . CHCl_2$	38.32	— 0.25
		37.75	+ 0.32

Unter Zugrundelegung der bei den beiden isomeren Methyläthern des Trichloracetyl-glykols beobachteten Exaltationen bzw. Depressionen läßt die gefundene Molekular-Refraktion erkennen, daß hier ein Gemisch der beiden isomeren Methyläther vorliegen muß. Dies wird durch das Verhalten des Methylierungsproduktes bei der Verseifung mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation der abgespaltenen Dichloressigsäure bestätigt. Hierbei wird nur ein Teil und zwar mit der für die wahren Dichloressigester charakteristischen Leichtigkeit verseift, während sich der Rest gegen Alkali vollkommen beständig erweist. Aus dem Ergebnis der Verseifung geht hervor, daß das Methylierungsprodukt aus 55

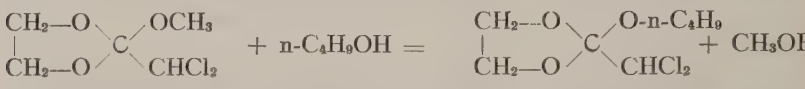
[30]) H. Meerwein u. G. Hinz: A. **484**, 15 (1930).

bis 56% des acyklischen Methyläthers $CH_3O.CH_2.CH_2.O.CO.CHCl_2$ und 44—45% des cyklischen Methyläthers:



besteht.

Zur Isolierung des cyklischen Methyläthers wurde eine größere Menge des Methylierungsproduktes in der angegebenen Weise verseift. Der dabei erhaltene Ortho-dichloressigsäure-äthylen-methylester bildet ein farbloses Öl, von etwas muffigem, für tertiäre Alkohole charakteristischem Geruch und siedet unter 1.35 mm Druck bei 66—69°. Er ist in Wasser schwerlöslich und gegen verdünntes Alkali vollkommen beständig. Seine Konstitution wurde ebenso wie beim Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylester durch Umesterung mit n-Butylalkohol einwandfrei bewiesen. Hierbei entsteht unter Austausch der OCH_3-Gruppe durch die OC_4H_9-Gruppe der Ortho-dichloressigsäure-äthylen-n-butylester

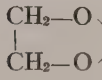


Der bei der Methylierung neben dem Ortho-dichloressigsäure-äthylen-methylester entstehende acyklische Dichloracetylglykol-methyläther konnte infolge der nahe zusammenliegenden Siedepunkte der beiden Isomeren als solcher nicht isoliert werden. Sein Vorliegen geht jedoch einwandfrei aus den erhaltenen Verseifungsprodukten hervor, die als Glykolmonomethyläther und dichloressigsaures Natrium identifiziert wurden:

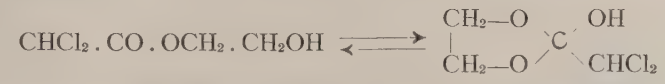
$$CHCl_2.CO.OCH_2.CH_2OCH_3 + NaOH = CHCl_2.CO.ONa + CH_2OH.CH_2OCH_3.$$

Dagegen ließ sich der acyklische Methyläther aus Dichloracetylchlorid und Glykolmonomethyläther ohne Schwierigkeiten synthetisieren

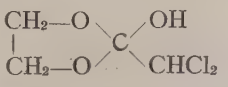
Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften und die Verseifung der beiden isomeren Methyläther und zeigt nochmals, daß bei der Methylierung des Dichloracetylglykols ein Gemisch der beiden isomeren Äther entstanden ist.

Substanz	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	Alkaliverbrauch in Proz. d. Theorie	Geruch
$CH_3O.CH_2.CH_2.O.CO.CHCl_2$	58° (0.85 mm)	1.3092	1.45157	100	angenehm esterartig
Methylierungsprodukt	69—70° (1.6 mm)	1.3442	1.45953	55—56	esterartig
	66—69° (1.35 mm)	1.3870	1.47032	0	muffig

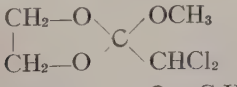
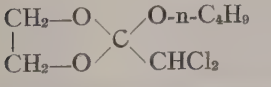
Die Methylierung des Dichloracetylglykols mit Diazomethan hat also ergeben, daß diese Verbindung ebenso wie das Trichloracetyl-glykol zu den tautomeren Verbindungen gehört, indem es sowohl in einer cyklischen wie einer acyklischen Form zu reagieren vermag. Während aber das Trichloracetyl-glykol bei der Methylierung ausschließlich den cyklischen Methyläther liefert, entstehen bei der Methylierung des Dichloracetyl-glykols beide isomeren Äther nebeneinander. Man muß daraus schließen, daß die Neigung zur Bildung der cyklischen Form beim Trichloracetyl-glykol größer ist, als bei dem Dichloracetyl-glykol. Das Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Formen:



muß also beim Dichloracetyl-glykol noch weiter auf der linken Seite liegen, als bei der Trichloracetylverbindung. Die Molekular-Refraktion des Dichloracetyl-glykols gibt demgemäß Werte, die nur mit der acyklischen und nicht mit der cyklischen Form vereinbar sind:

Gefunden M_D	Berechnet für	M_D	EM_D
33.70	$HO.CH_2.CH_2.O.CO.CHCl_2$	33.58	+0.12
—		33.02	+0.68

Daß diese aus der Molekularrefraktion gezogene Schlußfolgerung berechtigt ist, ergibt sich daraus, daß die Molekularrefraktion des cyklischen Methyl- und n-Butyläthers des Dichloracetylglykols ebenso wie die entsprechenden cyklischen Trichloracetyl-glykolderivate eine Depression aufweisen, während der acyklische Dichloracetylglykol-methyläther, ebenso wie das Dichloracetylglykol selbst, eine geringe Exaltation der Molekularrefraktion ergibt.

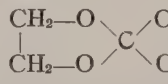
Substanz	M_D Ber.	M_D Gef.	EM_D
$CH_3O.CH_2.CH_2.O.CO.CHCl_2$	38.32	38.49	+0.17
	37.75	37.62	−0.13
	51.61	51.22	−0.39

Der durch Einwirkung von Diazomethan auf das Mono-chloracetyl-glykol erhaltene Methyläther erweist sich als reiner acyklischer Mono-chloracetyl-glykolmethyläther,

$CH_2Cl.CO.OCH_2.CH_2.OCH_3$, und ist identisch mit dem aus Chloracetyl-chlorid und Glykolmonomethyläther synthetisierten Produkt. Er verseift sich quantitativ beim Schütteln mit Wasser oder verdünnter Natronlauge mit der für die Monochloressigester charakteristischen Leichtigkeit; er enthält daher keinen cyklischen Methyläther. Die folgende Tabelle, in der die physikalischen Eigenschaften und die Verseifung der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Methyläther zusammengestellt sind, zeigt deutlich ihre Identität:

$CH_2Cl.CO.OCH_2.CH_2.OCH_3$	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	Alkaliverbrauch in Proz. d. Theorie	Geruch
Aus Monochloracetyl-glykol und Diazomethan:	60° (1.3 mm)	1.2014	1.43821	33.35	101.2	esterartig
Aus Chloracetylchlorid und Glykolmonomethyläther:	61° (1.6 mm)	1.2016	1.43905	33.39	98.8	esterartig.

Damit ist der Beweis erbracht, daß das Mono-chloracetyl-glykol bei der Methylierung nur in seiner acyklischen Form zu reagieren vermag. Auch die Molekular-Refraktion des Mono-chloracetyl-glykols zeigt dementsprechend Werte, die nur mit der acyklischen Form vereinbar sind:

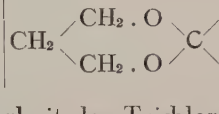
Gefunden M_D	Berechnet für	M_D	EM_D
28.68	$HO.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2Cl$	28.72	— 0.04
—		28.15	+ 0.53

Um zu prüfen, ob auch die Trichloressigester der 1.3-Glykole eine gleiche Neigung zur Bildung von cyklischen Orthosäureestern erkennen lassen, wie die entsprechenden Derivate des Äthylenglykols, wurde auch das Mono-trichloracetyl-trimethylen-glykol, $CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.CH_2.OH$, mit Diazomethan methyliert. Der Ester reagiert sehr lebhaft mit Diazomethan. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnte jedoch der erwartete Methyläther nicht nachgewiesen werden; vielmehr entsteht hierbei neben reichlichen Mengen Chloroform ein zähes, dunkelbraunes Öl, das sich auch im Hochvakuum nicht destillieren ließ. Dasselbe besteht zur Hauptsache aus einem hochmolekularen acyklischen Kohlensäureester des Trimethylenglykols $HO(CH_2)_3.O.CO.O(CH_2)_3.O$ . . . . , der durch Spaltung des Trichloracetyl-trimethylenglykols wahrscheinlich unter dem katalytischen Einfluß der bei der Diazomethanzersetzung gebildeten basischen Produkte entstanden ist.

Diese Vermutung konnte dadurch gestützt werden, daß das Trichloracetyl-trimethylen-glykol beim Erhitzen mit einigen Tropfen Triäthylamin eine gleichartige Spaltung in Chloroform und ein

hochmolekulares, nicht destillierbares Öl erleidet, das sich mit dem Methylierungsprodukt identisch erwies. Bei der Verseifung dieses hochmolekularen Produktes mit alkoholischer Natronlauge konnten Natriumcarbonat und Trimethylen-glykol isoliert werden.

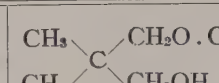
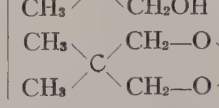
Auch aus der Molekular-Refraktion des Mono-trichloracetyl-trimethylenglykols ist keine Andeutung für das Vorhandensein einer cyklischer Form zu erkennen:

Gefunden M_D	Berechnet für	M_D	EM_D
43.08	$HO.CH_2.CH_2.CH_2O.CO.CCl_3$	43.07	+ 0.01
—		42.50	+ 0.58

Die Unfähigkeit des Trichloracetyl-trimethylen-glykols in seiner cyklischen Form zu reagieren, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich die freie Hydroxyl-Gruppe in einer ungünstigen Lage zur Carbonylgruppe befindet. Es schien nicht ausgeschlossen, daß diese Verhältnisse bei der Trichloracetyl-verbindung des Dioxy-tetramethyl-methans,

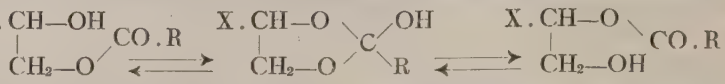
$$CCl_3.CO.OCH_2.C(CH_3)_2.CH_2.OH,$$

günstiger liegen würden. Daher wurde auch diese Verbindung der Einwirkung von Diazomethan unterworfen. Das Ergebnis war jedoch das gleiche wie beim Trichloracetyl-trimethylenglykol. Obwohl die Verbindung energisch mit Diazomethan reagiert, konnte kein Methyläther der erwarteten Zusammensetzung isoliert werden. Vielmehr trat eine gleichartige Spaltung in Chloroform und eine hochmolekulare, nicht destillierbare Verbindung ein, in der sehr wahrscheinlich ein dem obigen analog gebauter acyklischer Kohlensäureester des Dioxy-tetramethylmethans vorliegt. Auch die Molekularrefraktion des Trichloracetyl-dioxytetramethyl-methans läßt keine Andeutung für das Auftreten des Esters in der cyklischen Form erkennen. Die Werte stimmen fast theoretisch auf die acyklische Form.

Gefunden M_D	Berechnet für	M_D	EM_D
52.22		52.30	— 0.08
—		51.74	+ 0.48

Durch den im ersten Teil der Arbeit nachgewiesenen tautomeren Charakter des Tri- und Di-chloracetyl-glykols ist der Mechanismus der Acylwanderungen bei partiell acylierten, mehr-

wertigen Alkoholen im Sinne der bereits schon besprochenen, von E. Fischer entwickelten theoretischen Vorstellungen bewiesen:



Einige allgemeine Bemerkungen seien noch über die Darstellung der hier untersuchten mono-acylierten Glykole gemacht. Das Trichloracetyl-glykol läßt sich, wie H. Meerwein u. G. Hinz[31]) es schon beschrieben haben, durch Anlagerung von Trichloressigsäure an Äthylenoxyd in guter Ausbeute erhalten. Bei der Übertragung dieser Methode auf die Di- und Monochloressigsäure ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, die darauf zurückzuführen sind, daß diese beiden Säuren nicht mehr so energisch mit Äthylenoxyd reagieren wie die Trichloressigsäure. Damit ist die Möglichkeit zu Nebenreaktionen gegeben. Infolgedessen beträgt die maximale Ausbeute an Mono-dichloracetyl-glykol nur 34% d. Th., während sie beim Monochloracetyl-glykol noch unter 30% d. Th. liegt. Neben den erwarteten Monoacylverbindungen entstehen in reichlicher Menge Diacylderivate des Glykols und Acylverbindungen von Polyäthylen-glykolen. Von diesen konnten die Monochloracetyl-Verbindung des Diäthylenglykols: $CH_2Cl.CO.OCH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2OH$ und die des Triäthylen-glykols: $CH_2Cl.CO.OCH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2 \cdot CH_2OH$ einwandfrei isoliert werden.

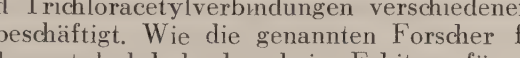
Weit bessere Ergebnisse wurden bei der Umsetzung des Dichloracetyl-chlorids und Monochloracetyl-chlorids mit Glykol erhalten, wenn man die Heftigkeit der Reaktion durch geeignete Verdünnungsmittel herabsetzt. Das sonst angewandte Pyridin ist in diesem Falle nicht brauchbar, da es eine Spaltung der entstehenden Mono-Ester bewirkt; andererseits kann das Pyridin wegen der leichten Verseifbarkeit der Reaktionsprodukte durch Wasser und verd. Säuren aus dem Reaktionsgemisch nicht vollkommen durch Auswaschen entfernt werden. Auch die üblichen gebräuchlichen Lösungsmittel, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, können wegen der Schwerlöslichkeit der einfachen Glykole nicht verwendet werden. Ausgezeichnete Ergebnisse wurden dagegen bei Verwendung von Dioxan als Verdünnungsmittel erhalten, das infolge seiner basischen Eigenschaften, ähnlich wie Pyridin, die Reaktionsfähigkeit der enstehenden Salzsäure herabsetzt. Um eine Umsetzung des Glykols mit der freiwerdenden Salzsäure zu vermeiden, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Reaktion bei höherer Temperatur und unter lebhaftem Durchleiten von Kohlendioxyd vorzunehmen. Unter diesen Bedingungen erreichten die Ausbeuten an Monoacyl-glykolen 65—80% d. Th.

Sämtliche vorstehend beschriebenen halogenierten Monoacyl-derivate des Äthylenglykols, Trimethylenglykols und Dioxytetramethylmethans müssen stets frisch destilliert verwandt werden, da sie sich schon in der Kälte bei längerem Stehen zu den Glykolen und den entsprechenden Diacyl-derivaten disproportionieren.

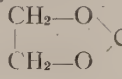
[31]) H. Meerwein u. G. Hinz: A. **484**, 16 (1930).

Wahrscheinlich wird diese intramolekulare Umesterung durch die Alkalität des gewöhnlichen Glases katalytisch beschleunigt. E. Fischer[4]) konnte ähnliche Disproportionierungen beim Monobenzoylglykol durch Erwärmen mit Spuren von Kaliumcarbonat erreichen.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung von H. Meerwein und G. Hinz[32]) über die Entstehung des cyklischen Metyläthers bei der Methylierung des Trichloracetyl-glykols erschien eine Arbeit von H. Hibbert und M. Greig[33]), die sich im Hinblick auf den Mechanismus der Acylwanderungen gleichfalls mit den Monochlor-, Dichlor- und Trichloracetylverbindungen verschiedener 1.2- und 1.3-Glykole beschäftigt. Wie die genannten Forscher fanden, zerfällt das Trichloracetyl-glykol schon beim Erhitzen für sich auf 100 bis 110°, glatter in Gegenwart von etwas Pyridin, in Chloroform und Kohlensäure-äthylenester. Dieser Zerfall ist, wie die Verfasser richtig betonen, nur unter Zugrundelegung der cyklischen Form des Trichloracetyl-glykols verständlich:



Insoweit stimmen die Ergebnisse meiner Untersuchung[33]) mit denen der Verfasser überein. Dagegen stehen eine ganze Reihe von Beobachtungen und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen mit den Ergebnissen meiner Arbeit im Widerspruch. So finden die Verfasser, daß das Trichloracetyl-glykol nicht mit Säurechloriden reagiert und schließen daraus auf die Abwesenheit einer primären Hydroxylgruppe; sie nehmen also an, daß das Trichloracetyl-glykol praktisch ausschließlich in der cyklischen Form

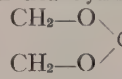


vorliegt.

Wie ich in der vorstehenden Arbeit gezeigt habe, gelingt es ohne Schwierigkeit, das Trichloracetyl-glykol mit Acetylchlorid umzusetzen, wobei die Acetylverbindung der acyklischen Form des Trichloracetyl-glykols entsteht.

Ferner ist es den Verfassern nicht gelungen, das Trichloracetyl-glykol mit Diazomethan zu methylieren. Dies ist ganz unverständlich, da die Methylierung stets auffallend leicht gelingt, und der entstehende Methyläther eine besonders große Kristallisationsneigung besitzt.

Auch bei dem Dichloracetyl-glykol nehmen die Verfasser ohne eingehende experimentelle Begründung an, daß die Verbindung praktisch vollständig in der cyklischen Form



vorliegt.

[32]) H. Meerwein u. G. Hinz: A. **484**, 7 (1930), (eingelaufen 21. Oktober 1930).

[33]) H. Hibbert u. M. Greig: Canadian Journ. **1931**, 254; (eingelaufen 25. Februar 1931); vgl. H. Meerwein und H. Sönke: B. **64**, 2375 (1931); H. Hibbert: B. **65**, 199 (1932).

Eine Stütze für die Formulierung des Dichloracetyl-glykols als cyklisches Orthosäurederivat erblicken. J. St. Allen und H. Hibbert[34]) in einem Vergleich der elektrischen Momente des Dichloracetyl-glykols und des (angeblich acyklischen) Monochlor-acetylglykols. Aus dem elektrischen Moment wird der in dem vermeintlich cyklischen Dichloracetyl-glykol vorhandene Winkel zwischen den beiden Sauerstoffvalenzen berechnet. Hierzu ist zu bemerken, daß das von H. Hibbert und M. Greig erhaltene Dichloracetyl-glykol zweifellos sehr stark verunreinigt gewesen ist. Die Verfasser geben für die Verbindung einen Siedepunkt von 106° unter 0.08 mm Druck an, während ich für die reine Verbindung einen Siedepunkt von 81—82° unter 0.5 mm Druck festgestellt habe. Die mitgeteilte, allerdings um 0.38% zu hohe Chlorbestimmung gibt bei diesen Verbindungen keinen sicheren Anhaltspunkt. Ein viel zuverlässigeres Kriterium für die Reinheit dieser Verbindungen ist die oben erwähnte Verseifung beim Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation der abgespaltenen Säure.

H. Hibbert und M. Greig haben das Dichloracetyl-glykol durch Anlagerung von Dichloressigsäure an Äthylenoxyd gewonnen. Wie schon oben betont ist, verläuft diese Reaktion wenig glatt. Neben dem eigentlichen Dichloracetyl-glykol entstehen eine ganze Reihe von höhersiedenden Produkten, so daß es überhaupt nur bei sehr großen Ansätzen und bei sehr sorgfältigem, vielfachem Fraktionieren gelingt, aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch das reine Dichloracetyl-glykol zu isolieren. Auf diesen Umstand sind zweifellos die Abweichungen in den Siedepunkten zurückzuführen. Damit sind alle Schlußfolgerungen, welche die Verfasser aus dem Siedepunkt und dem elektrischen Moment dieses stark verunreinigten Präparates hinsichtlich seiner Konstitution gezogen haben, hinfällig.

Für das Monochloracetyl-glykol nehmen H. Hibbert und M. Greig ohne nähere Begründung an, daß es, im Gegensatz zur Tri- und Di-chloracetylverbindung, praktisch vollständig in der acyklischen Form vorliegt, d. h. es tritt nach ihrer Ansicht beim Übergang von der Dichloracetylverbindung zur Monochloracetylverbindung eine plötzliche, sprunghafte Änderung in der Konstitution dieser Verbindungen ein. Eine Stütze für diese Annahme erblicken die Verfasser darin, daß das Monochloracetyl-glykol mit Wasser mischbar ist, während sich die Di- und Tri-chloracetylverbindungen nur schwer in Wasser lösen[35]). Da der Übergang von der cyklischen zur acyklischen Form, wie aus den Eigenschaften der isomeren Methyläther hervorgeht, mit einer bedeutenden Erniedrigung des spez. Gewichts und des Brechungskoeffizienten verbunden ist, müßte sich die von H. Hibbert und M. Greig angenommene sprunghafte Konstitutionsänderung beim Übergang vom Dichlor- zum Monochlor-acetylglykol in einer sprunghaften Abnahme des spez. Gewichts und des Brechungskoeffizienten äußern. Dies ist aber, wie

[34]) J. St. Allen und H. Hibbert: B. 65, 1367 (1932).

[35]) Eine genaue Löslichkeitsbestimmung dieser Verbindungen in Wasser ist wegen ihrer leichten Verseifbarkeit unmöglich.

die folgende Tabelle zeigt, durchaus nicht der Fall; vielmehr ist die Abnahme des spez. Gewichts und des Brechungskoeffizienten beim Übergang vom Trichlor- zum Dichlor-acetyl-glykol annähernd ebenso groß, wie beim Übergang vom Dichlor- zum Monochlor-acetyl-glykol.

Substanz	d_4^{20}	Δ	n_D^{20}	Δ
$CCl_3 . CO . O . CH_2 . CH_2OH$	1.532	0.094	1.48378	0.01125
$CHCl_2 . CO . O . CH_2 . CH_2OH$	1.438	0.108	1.47253	0.01163
$CH_2Cl . CO . OCH_2 . CH_2OH.$	1.330		1.46090	
$CHCl_2 . CO . O . CH_2 . CH_2OCH_3$	1.309	0.078	1.45157	0.01875
	1.387		1.47032	

Damit ist also auch die von H. Hibbert und M. Greig gemachte Annahme eines grundsätzlichen Unterschieds zwischen der Konstitution des Monochloracetyl-glykols und den entsprechenden Di- und Tri-chloracetyl-verbindungen als irrtümlich nachgewiesen. Die drei Mono-ester unterscheiden sich nur insofern von einander, als die Neigung zum Übergang in die ringförmige Verbindung vom Monochloracetyl-glykol über die Dichloracetyl-verbindung zum Trichloracetylglykol zunimmt.

Beschreibung der Versuche[36]).

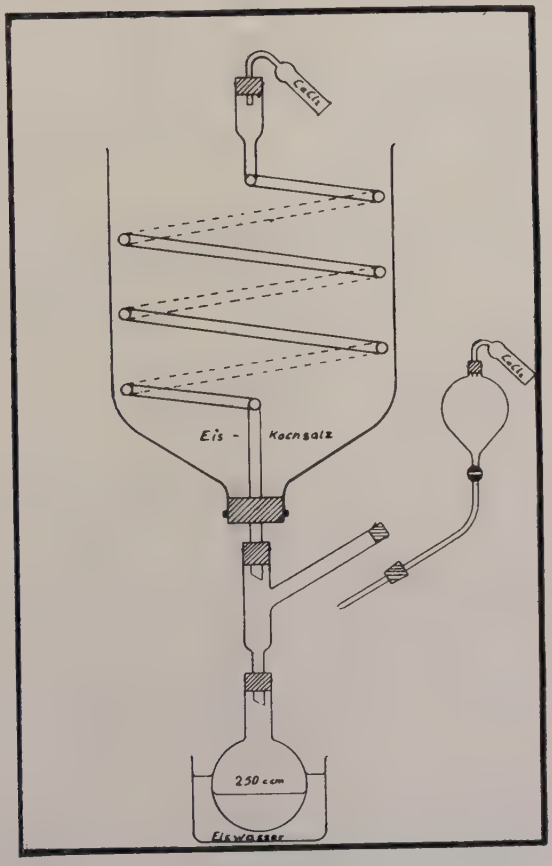
[36]) Ein großer Teil der Versuche ist bereits in den B. **64**, 2375 (1931) und im Journ. prakt. Chem. **137**, 295 (1933) veröffentlicht worden. An den entsprechenden Stellen wird daher auf diese beiden Publikationen hingewiesen.

I. Trichloracetyl-Derivate des Aethylenglykols.

Mono-trichloracetyl-glykol,
$CCl_3 . CO . OCH_2 . CH_2 . OH$.

a) Darstellung aus Trichloressigsäure und Äthylenoxyd[37]).

Die Darstellung erfolgte in der untenstehend skizzierten Apparatur. (Der Tropftrichter wurde bei der Herstellung des Mono-dichloracetyl-glykols gebraucht.) In 104 g frisch destilliertes Äthylen-



[37]) H. Meerwein u. G. Hinz, A. 484, 16 (1930).

oxyd, die sich im Rundkolben befinden, werden nach und nach 96 g unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß destillierte Trichloressigsäure eingetragen. Die Reaktion setzt sofort unter starker Selbsterwärmung ein und wird durch Kühlen des Rundkolbens gemäßigt. Nach sechsstündigem Stehen wird das überschüssige Äthylenoxyd im Vakuum abgesaugt. Bei anschließender Destillation im Hochvakuum aus einem Claisenkolben aus Jenaer Glas geht das Mono-trichloracetyl-glykol als farbloses, geruchloses Öl unter 1 bis 2 mm Druck bei 97—112° über; Ausbeute 82 g = 67.4% d. Th.

Bei nochmaliger mehrfacher Destillation aus einem Ladenburgkolben aus Quarzglas unter Verwendung eines Manometers für Hochvakuumdestillationen nach Boldingh werden folgende Siedepunkte ermittelt:

$Kp_{1.9}$ 92° und $Kp_{2.2}$ 94°.

b) Darstellung aus Trichloracetyl-chlorid und Äthylenglykol in Dioxan-Lösung.

Der Versuch ist bereits im Journ. prakt. Chem. (2) **137**, 308 (1933) beschrieben worden.

Die Verseifungen und physikalischen Eigenschaften der nach den beiden angegebenen Verfahren dargestellten Präparate des Monotrichloracetyl-glykols sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

I. Verseifung.

g Sbst.	dargestellt aus:	verbr. ccm n/10 NaOH*)	ber. ccm n/10 NaOH
0.4823	Äthylenoxyd u. Trichloressigsäure	22.77	23.25
0.7382	Trichloracetyl-chlorid u. Äthylenglykol i. Dioxan	35 52	35.58
0.7388	dgl.	35.71	35.62

*) Nach 10 Minuten langem Schütteln mit 10 ccm H_2O.

II. Dichten.

Dargestellt aus:	d_4^{20}	n_D^{20}	
a) Trichloressigsäure und Äthylenoxyd	1.5123	1.48158	nach viermaliger Destillation
	1.5150	1.48217	nach fünfmaliger Destillation.
b) Trichloracetylchlorid und Äthylenglykol	1.5318	1.48352	nach viermaliger Destillation
	1.5324	1.48378	nach fünfmaliger Destillation.

Aus der Tabelle II geht deutlich hervor, daß die spezifischen Gewichte der nach beiden Verfahren dargestellten Präparate des Mono-trichloracetyl-glykols von einander verschieden sind. Nach den oben angegebenen Titrationsergebnissen und den Erfahrungen, die bei der Darstellung des Mono-dichloracetyl- und Mono-chloracetyl-glykols gewonnen wurden, liefert das Verfahren b ein reineres Mono-trichloracetyl-glykol. Hiermit stimmen auch die am Ende der Arbeit zusammengestellten Molekular-Refraktionen des nach beiden Methoden dargestellten Esters überein (s. Tabelle II).

Eigenschaften des Mono-trichloracetyl-glykols[38]).

Das Mono-trichloracetyl-glykol ist löslich in Benzol, Äther, Dioxan, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; es ist unlöslich in Petroläther.

In kaltem Wasser ist der Ester ebenfalls unlöslich, geht aber bei längerem Stehen oder Schütteln mit Wasser in Lösung. Hierbei wird er quantitativ gespalten in Äthylenglykol und Trichloressigsäure, sodaß es möglich ist, das Trichloracetyl-glykol titrimetrisch zu bestimmen. Erwärmt man das Trichloracetyl-glykol mit Wasser, so geht die Spaltung schnell weiter unter Bildung von Chloroform[39]).

Ganz ähnlich ist das Verhalten gegenüber verdünnter NaOH. Während n/10 NaOH in der Kälte das Mono-trichloracetyl-glykol nur zu Glykol und Trichloressigsäure verseift, spaltet die n/1 NaOH beim Erwärmen den Ester in Glykol und Chloroform.

Mit gasförmiger Salzsäure reagiert das Mono-trichloracetyl-glykol nicht.

Einwirkung von Ammoniak auf das Trichlor-acetyl-glykol.

Leitet man in eine Lösung von Trichloracetyl-glykol in wenig abs. Chloroform unter Eiskühlung trockenes Ammoniak ein, so fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Die weißen Blättchen schmelzen bei 139.8° und sind identisch mit Trichloracetamid, (Schmp. 141°; Mischschmelzp. 140.5°). Auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf das unverdünnte Trichloracetyl-glykol entsteht unter Erwärmung Trichlor-acetamid. Diese Reaktionen geben sämtliche Trichloressig-ester, auch beim Schütteln mit konz. wässriger Ammoniaklösung. Die Bildung eines Ammoniumsalzes der cyklischen Orthosäureform des Trichloracetyl-glykols konnte in keinem Falle festgestellt werden.

---

[38]) vgl. H. Meerwein u. H. Sönke: B. **64**, 2375 (1931).

[39]) Die Trichloressigsäure wird beim Erwärmen mit Wasser in Chloroform u. Kohlendioxyd gespalten. Vgl. W. Lossen und R. Eickloff: A. **342**, 122 (1905).

Derivate des Mono-trichloracetyl-glykols.

1. Acetyl-trichloracetyl-glykol,

$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$.

a) Darstellung aus Trichloracetyl-glykol und Acetylchlorid.

Zu 15 g Trichloracetyl-glykol ($Kp_{1.75}$ 89—90°), die in 35 ccm abs. Chloroform gelöst sind, wird eine Lösung von 6 g Acetylchlorid und 20 ccm abs. Chloroform langsam zugetropft. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung setzt die Reaktion ein und ist nach einstündigem Erwärmen beendet; aufgefangen 2.77 g HCl, ber. 2.64 g HCl. Nach Absaugen des Cloroforms destilliert das Acetyl-trichloracetyl-glykol als farbloses, esterartig riechendes Öl unter einem Druck von 11 mm bei 120—121°; Ausbeute 17.4 g = 96,4% d. Th. Nach nochmaliger Destillation siedet das Acetyl-trichloracetyl-glykol unter 2 mm Druck bei 96°. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und erstarrt nicht beim Abkühlen.

0.2064 g Sbst.: 0.2172 g CO_2, 0.0519 g H_2O.

$C_6H_7O_4Cl_3$	Ber. C 28.86,	H 2.81.
	Gef. C 28.70,	H 2.81.

Beim Schütteln mit Wasser wird die Verbindung glatt zu Trichloressigsäure und Glykol-monoacetat verseift. Zu diesem Zweck werden 2.98 g der Acetylverbindung mit 10 ccm Wasser geschüttelt, wobei die entstehende Säure von Zeit zu Zeit mit n/1 NaOH neutralisiert wurde. Hierbei geht die Verbindung allmählich vollständig in Lösung. Verbraucht werden insgesamt 12.61 ccm n/1 NaOH, ber. 11.94 ccm n/1 NaOH. Nun wurde in einem Extraktionsapparat nach Kutscher und Steudel mehrere Tage mit Äther extrahiert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung wurden nach Abdestillieren des Äthers 0.9 g Glykol-monoacetat vom Siedepunkt 180—186° erhalten. Die wässrige, extrahierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne verdampft, und der Rückstand bei 130° im Vakuum getrocknet. Er erwies sich durch die Analyse als trichloressigsaures Natrium.

0.1358 g Sbst.: 0.3131 g AgCl.

$C_2O_2Cl_3Na$.	Ber. Cl 57.40.	
	Gef. Cl 57.04.	

b) Darstellung aus Trichloracetyl-chlorid und Glykol-monoacetat.

In eine Lösung von 4.2 g Glykol-monoacetat in 20 ccm abs. Chloroform läßt man langsam eine Mischung von 7.3 g Trichloracetylchlorid und 20 ccm abs. Chloroform eintropfen. Dann wird noch eine Stunde zum schwachen Sieden erwärmt, bis die Salzsäure-Entwicklung aufhört; aufgefangen 1.48 g HCl, ber. 1.46 g HCl. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels geht das Acetyl-trichlorace-

tyl-glykol unter 6 mm Druck bei 107—112° über; Ausbeute 9.1 g = 90,3% d. Th. $Sdp._{2.3}$ 97—98.5°.

0.2172 g Sbst.: 0.2293 g CO_2, 0.0524 g H_2O.

$C_6H_7O_4Cl_3$. Ber. C 28.86, H 2.81.
Gef. C 28.79, H 2.70.

0.324 g Sbst. verbrauchen beim Schütteln mit 10 ccm Wasser 13.41 ccm n/10 NaOH, ber. 12.99 ccm.

2. Trichlor-essigsäure-β-chloräthyl-ester, $CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2Cl$.

a) Darstellung aus Trichloracetyl-glykol und Thionylchlorid.

Zu 25 g Trichloracetyl-glykol läßt man unter Eiskühlung 58 g Thionylchlorid allmählich zutropfen. Unter starker Erwärmung entweicht ein Strom von Salzsäure und Schwefeldioxyd. Nachdem das gesamte Thionylchlorid zugegeben ist, erwärmt man noch kurze Zeit zum schwachen Sieden, bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann wird das Reaktionsprodukt der Destillation unterworfen. Hierbei geht der Trichloressigsäure-β-chloräthylester unter 15 mm Druck bei 104—106° als farbloses, esterartig riechendes, in Wasser unlösliches Öl über; Ausbeute 21 g = 77,1%. Nach mehrfacher Destillation wurde der $Sdp._{10}$ 97° und $Sdp._{3.3}$ 78—79° gefunden.

0.1663 g Sbst.: 0.1297 g CO_2, 0.0258 g H_2O —
0.2025 g Sbst.: 0.5116 g AgCl.

$C_4H_4O_2Cl_4$. Ber. C 21.25, H 1.77, Cl 62.81.
Gef. C 21.27, H 1.74, Cl 62.50.

Beim Schütteln mit Wasser wird der Ester glatt zu Trichloressigsäure und Äthylenchlorhydrin verseift. Hierbei wird kein Chlor abgespalten, ein Beweis dafür, daß keine Verbindung mit tertiär gebundenem Chlor vorliegt. Zur Identifizierung der Verseifungsprodukte wurden 8.19 g des Esters mit 10 ccm Wasser unter zeitweiser Neutralisation der entstehenden Säure geschüttelt. Verbraucht wurden 37.04 ccm n/1 NaOH, ber. 36.28 ccm. Der Ester war jetzt vollkommen in Lösung gegangen. Nun wurde im Extraktionsapparat nach Kutscher und Steudel mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen, über Natriumsulfat getrockneten Lösung wurden durch Destillation 1.2 g Äthylenchlorhydrin vom Sdp. 125 bis 132° erhalten. Schmp. des Phenylurethans 49.5—50.5°, Mischschmelzpunkt mit reinem Glykol-chlorhydrin-phenylurethan 50.5°; Schmp. des p-Nitrobenzoats 54.5—55.5°, Mischschmelzpunkt mit reinem Äthylenchlorhydrin-p-nitrobenzoat 54.5—55.5°.

Die wässrige Lösung des Extraktionsversuches wurde im Vakuum eingedampft. Es blieb ein kristalliner, rötlich-weißer Rückstand, der bei 100—110° im Vakuum getrocknet wurde.

0.2124 g Sbst.: 0.4912 g AgCl.

$C_2O_2Cl_3Na$. Ber. Cl 57.40.
Gef. Cl 57.21.

b) Darstellung aus Trichloracetyl-chlorid und Äthylenchlorhydrin.

12.07 g Äthylenglykolchlorhydrin (Kp. 130°) werden in 30 ccm abs. Chloroform gelöst. Hierzu wird eine Lösung von 27.5 g Trichloracetylchlorid in 25 ccm abs. Chloroform nach und nach zugetropft und zum Schluß noch solange gelinde erwärmt, bis die Salzsäure-Entwicklung aufhört; aufgefangen wurden 5.42 g HCl, ber. 5.47 g. Nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum destilliert der Ester unter 1 mm Druck bei 69—70°; Ausbeute 32.4 g = 95.6% d. Th. Unter 1.55 mm Druck siedet der Ester bei 68—69°.

0.1785 g Sbst.: 0.1389 g CO_2, 0.0275 g H_2O —
0.1590 g Sbst.: 0.4051 g AgCl.

$C_4H_4O_2Cl_4$. Ber. C 21.25, H 1.77, Cl 62.81.
Gef. C 21.22, H 1.72, Cl 63.03.

1.322 g Sbst. verbrauchten beim Schütteln mit 10 ccm Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation 67.15 ccm n/10 NaOH, ber. 67.38 ccm.

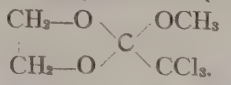
In folgender Tabelle sind die physikalischen Eigenschaften der acyklischen Derivate des Mono-trichloracetyl-glykols zusammengestellt.

Substanz	dargestellt aus:	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}
$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$	a) Trichloracetyl-glykol und Acetylchlorid	96° (2 mm)	1.4471	1.4662
	b) Trichloracetyl-chlorid und Glykolmonoacetat	97—98.5° (2.3 mm)	1.4449	1.4663
$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2Cl$	a) Trichloracetyl-glykol und Thionylchlorid	78—79° (3.3 mm)	1.5278	1.4809
	b) Trichloracetyl-chlorid und Äthylenchlorhydrin	68—69° (1.55 mm)	1.5326	1.4813

Eine Zusammenstellung der spektrochemischen Untersuchungen findet sich in den Tabellen am Ende der Arbeit (s. Tabelle I).

Einwirkung von Diazomethan auf Trichloracetyl-glykol.

Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylester,



In eine Lösung von 17.5 g Trichloracetyl-glykol in 6 ccm abs. Tetrachlorkohlenstoff wird gasförmiges Diazomethan eingeleitet, das nach der Vorschrift von H. Meerwein, Th. Bersin und W.

Burneleit[40]) dargestellt wird. Es setzt sofort eine stürmische Stickstoff-Entwicklung ein, wobei die gelbe Farbe des Diazomethans verschwindet. Insgesamt werden 9 g Diazomethan (ber. 3.6 g) eingeleitet. Während des Einleitens scheidet sich der entstehende Methyläther in Form von weißen, dicken, rhombischen Blättchen aus, die unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt werden; Ausbeute 10 g. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei werden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I Kp_{10} 32° 0.2 g:
besteht, wie die folgende Titration zeigt, aus Trichloressigsäuremethylester.

0.0414 g Sbst. verbrauchen beim Schütteln mit 10 ccm H_2O und gleichzeitiger Neutralisation 1.95 ccm n/10 NaOH, ber. 2.33 ccm.

Fraktion II Kp_4 60—98° 2.3 g.

Fraktion III Kp_4 105—110° 3.4 g.

Aus Fraktion II scheiden sich noch weitere 1.2 g des Methyläthers ab, Fraktion III erstarrt vollständig.

Insgesamt werden 14.6 g Ortho-trichlor-essigsäure-äthylen-methylester (78.2 % d. Th.) isoliert, vom Schmp. 78—78,5° und $Sdp._{10}$ 112—113°.

In der Tiefkühlvorlage, die zwischen Destillierkolben und Hochvakuumpumpe geschaltet ist, kondensiert sich neben Tetrachlorkohlenstoff auch etwas Glykol-monomethyläther (durch seinen charakteristischen Geruch identifiziert).

Um festzustellen, ob in der Fraktion II vom $Sdp._4$ 60—98° neben unverändertem Trichloracetyl-glykol auch etwas acyklischer Trichloracetyl-glykolmethyläther vorliegt, wird der Ester durch Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation mit n/10 NaOH verseift. Nach zweitägigem Extrahieren der wässrig-alkalischen Lösung im Extraktionsapparat nach Kutscher und Steudel konnte jedoch nach Abdestillieren des Äthers kein Glykolmethyläther nachgewiesen werden.

Eigenschaften des Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylesters.

Der Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylester riecht campherähnlich. Er ist in der Wärme leicht löslich in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthylen und Benzol. Schwer löslich ist er in kaltem Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Unlöslich ist er in Petroläther vom Kp 30—50°. Am besten wird er aus wenig Äthylalkohol umkristallisiert, evtl. unter Zusatz von etwas Petroläther.

Mit Wasserdampf ist der Methyläther flüchtig; er wird dabei nicht verseift.

[40]) B. **62**, 999 (1929).

$d_4^{20} = 1.4904$[41])
$d_4^{100.5} = 1.4155$, $n_\alpha^{100.5} = 1.45429$, $n_{He}^{100.5} = 1.45652$,
$n_\beta^{100.5} = 1.46221$, $n_\gamma^{100.5} = 1.46691$.

$M\alpha$		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
42.43	42.39	42.62	42.57	0.64	0.64	1.05	1.01

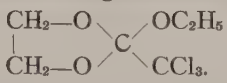
EM_α	EM_D	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$
— 0.71[42])	— 0.71	— 0.32	— 0.32

Versuche den obigen Methylester durch Umsetzung des Monotrichloracetyl-glykols mit Ortho-ameisensäure-methylester oder Dimethylsulfit[43]) herzustellen, verliefen ergebnislos.

Umesterung des Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylesters.

Sämtliche Umesterungen werden so ausgeführt, daß der umzuesternde Ortho-trichloressigsäure-äthylen-ester mit einem Überschuß an höherem Alkohol bei Gegenwart von wenig trockner Salzsäure im Destillierkolben aus Jenaer Glas mit Widmer-Aufsatz 12—14 Stunden im Ölbad so hoch erhitzt wird, daß der niedrig siedende Alkohol langsam abdestillieren kann. Darauf wird der höhere Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Beseitigung der Salzsäure mit verd. Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt und mit Wasser mehrmals gewaschen. Nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert, und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

1. Ortho-trichloressigsäure-äthylen-äthylester,



4.15 g Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylester (Kp_{10} 112—113°) werden mit überschüssigem abs. Äthyl-

[41]) Die Dichte des Methyläthers wurde wegen des hohen Schmp. (78 bis 78.5°) bei 100.5° bestimmt. Bei der Umrechnung der Dichte auf 20° wurde eine Korrektur von 0.00093 pro Grad angebracht.

[42]) Da die Molar-Refraktion bei 100.5° bestimmt wurde, ist eine Korrektur von —0.3 für die $E\Sigma$ Werte nötig. Daraus errechnet sich EM_D zu —0.71, während bei den übrigen cyklischen Äthern eine Depression von —0.4 bis —0.5 gefunden wurde.

[43]) W. Voss: A. **485**, 258 (1931).

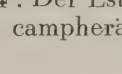
alkohol, in den etwas trocknes Salzsäuregas eingeleitet ist, 14 Stunden im Destillierkolben mit Widmeraufsatz auf 115° erhitzt. Dann wird der überschüssige Äthylalkohol abdestilliert. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verd. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand liefert bei der Destillation 3.2 g Ortho-trichloressigsäure-äthylen-äthylester (Ausbeute: 72.5% d. Th.) als farbloses, unter 10 mm Druck bei 119—120° siedendes Öl vom Schmp. 26.4°. Der Ester kristallisiert in weißen, strahlenförmigen Bündeln von campherähnlichem Geruch; gegen Alkali ist er beständig.

$d_4^{20} = 1.4289$; $n_D^{20} = 1.47844$.

0.2354 g Sbst.: 0.2635 g CO_2, 0.0802 g H_2O —
0.2032 g Sbst.: 0.3678 g AgCl.

$C_6H_9O_3Cl_3$.	Ber. C 30.58,	H 3.85,	Cl 45.18.
	Gef. C 30.53,	H 3.81,	Cl 44.78.

2. Ortho-trichloressigsäure-äthylen-n-propylester,



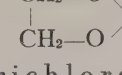
6.7 g Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylester (Kp_{10} 112—113°) werden mit 12 g abs. n-Propylalkohol, in den etwas trocknes Salzsäuregas eingeleitet ist, 12 Stunden auf 130—140° erhitzt, wobei die berechnete Menge Methylalkohol langsam abdestilliert. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie beim Äthylester. Der Ortho-trichloressigsäure-äthylen-n-propylester geht unter 2.2 mm Druck bei 100.5° als farbloses Öl über; Ausbeute 7.43 g = 98.45% d. Th. Unter 2.1 mm Druck siedet der Ester bei 99°. Er riecht schwach pfefferminzartig und erstarrt nicht beim Abkühlen; gegen Alkali ist er beständig.

$d_4^{20} = 1.3698$; $n_D^{20} = 1.47635$.

0.1877 g Sbst.: 0.2322 g CO_2, 0.0740 g H_2O —
0.1708 g Sbst.: 0.2978 g AgCl.

$C_7H_{11}O_3Cl_3$.	Ber. C 33.68,	H 4.41,	Cl 42.67.
	Gef. C 33.74,	H 4.41,	Cl 43.13.

3. Ortho-trichloressigsäure-äthylen-n-butylester,



6 g Ortho-trichloressigsäure-äthylen-n-propylester ($Kp_{2.1}$ 99°) werden mit überschüssigem, abs. n-Butylalkohol, in den etwas trockenes Salzsäuregas eingeleitet ist, 14 Stunden auf 160° erhitzt. Dabei destilliert der entstehende n-Propylalkohol ab. Die Aufarbeitung ist die gleiche, wie sie oben beschrieben ist. Nach einem Vorlauf von unverändertem n-Propylester geht der Ortho-trichloressigsäure-äthylen-n-butylester unter 5.7 mm Druck bei 129—130° als farbloses Öl über; Ausbeute: 5 g = 78,9% d. Th.

Bei erneuter Destillation siedet der Ester unter 5.85 mm Druck bei 126.5°. Er riecht campherartig. Gegen Alkali ist er beständig.

$d_4^{20} = 1.3212$; $n_D^{20} = 1.47439$.
0.1422 g Sbst.: 0.1904 g CO_2, 0.0635 g H_2O —
0.1739 g Sbst.: 0.2855 g AgCl.
$C_8H_{13}O_3Cl_3$. Ber. C 36.44, H 4.94, Cl 40.39.
Gef. C 36.52, H 4.99, Cl 40.61.

Die Molar-Refraktionen der vorstehend beschriebenen cyklischen Ester sind am Ende der Arbeit in der Tabelle III zusammengestellt.

Mono-trichloracetyl-glykol-methyläther,
$CCl_3 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OCH_3$.

Die Darstellung der Verbindung ist bereits in den B. **64**, 2373 (1931) beschrieben.
$d_4^{20} = 1.3866$; $n_D^{20} = 1.45626$.
Die Molekular-Refraktion ist in Tabelle I angegeben.

II. Dichloracetyl-Derivate des Aethylenglykols.

Mono-dichloracetyl-glykol,
$CHCl_2 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OH$.

a.) Darstellung aus Äthylenoxyd und Dichloressigsäure ist schon im Journ. prakt. Chem. [2] **137**, 311 (1933) beschrieben.

b.) Darstellung aus Dichloracetyl-chlorid und Äthylenglykol, vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **137**, 311 (1933).
Die Molekular-Refraktionen des nach beiden Methoden dargestellten Mono-dichloracetyl-glykols sind am Schluß der Arbeit in Tabelle IV zusammengefaßt.

Methylierung des Mono-dichloracetyl-glykols.

Die Methylierung mit gasförmigem Diazomethan wird am besten mit dem unverdünnten Mono-dichlor-acetyl-glykol vorgenommen.
In 45 g Mono-dichloracetyl-glykol ($Kp_{0.7}$ 85—86°) werden nach und nach 20 g gasförmiges Diazomethan eingeleitet (Theorie: 10.93 g). Die ersten 6 g Diazomethan werden sehr rasch und energisch verbraucht, dann verläuft die Reaktion träger. Nach dem Einleiten des 20. g Diazomethan ist das Reaktionsprodukt dunkelbraun gefärbt, reagiert aber immer noch. Gewichtszunahme: 5.2 g. Die Destillation unter vermindertem Druck ergibt folgende Fraktionen:

I. Kondensat in der mit Äther-CO_2-Schnee gekühlten Vorlage		7.9 g
Fraktion II	Sdp.$_2$ 34—36°	1.0 g
Fraktion III	Sdp.$_2$ 46—58°	20.7 g
Fraktion IV	Sdp.$_2$ 92—140°	11.6 g
Rückstand: feste, schwarzbraune, stickstoffhaltige Masse:		8.6 g
		49.8 g

Das Kondensat in der Tiefkühlvorlage und Fraktion II (Sdp.$_2$ 34—36°)

geben bei der erneuten Destillation unter gewöhnlichem Druck folgende Fraktionen:

Fraktion 1	Sdp. 78— 82°	0.95 g (neutral)
Fraktion 2	Sdp. 116—126°	2.6 g (ganz schwach sauer)
Fraktion 3	Sdp. 136—146°	3.1 g (stark sauer)
Fraktion 4	Sdp. 189—198°	0.95 g (neutral)
Rückstand:		0.6 g (ganz schwach sauer)
		8.2 g.

Fraktion 1 (Sdp. 78—82°) wird nach ihrem charakteristischen Geruch und dem Siedepunkt als Glykol-dimethyläther erkannt (Sdp. 82—83°).

Fraktion 2 (Sdp. 116—126°) enthält neben wenig Dichloressigsäure-methylester (Kp 143.3°) hauptsächlich Glykolmonomethyläther (Kp 125°), der durch sein p-Nitrobenzoat, das aus Alkohol in feinen, weißen Nädelchen auskristallisiert, charakterisiert wird; Schmp. des p-Nitrobenzoats 49.5—50.5°, Mischschmp. mit reinem p-Nitrobenzoyl-glykolmonomethyläther (Schmp. 51—51.5°) [44]) 49.5—50.5°.

Fraktion 3 (Sdp. 136—146°) läßt sich überraschend leicht mit verd. Alkali verseifen. Dies, sowie der Geruch und der Siedepunkt, machen es wahrscheinlich, daß hier Dichloressigsäure-methylester vorliegt (Sdp. 143.3°) vermischt mit Glykolmonomethyläther. Hierfür spricht auch die folgende Titration: 0.3564 g Sbst. verbrauchten nach 10 Minuten langem Schütteln mit Wasser 19.0 ccm n/10 NaOH, ber. 24.92 ccm. Zur Entfernung des Glykolmonomethyläthers wird die Fraktion mit überschüssiger Borsäure erhitzt und dann der Dichloressigsäure-methylester im Vakuum abdestilliert. Hierbei geht er unter 11 mm Druck bei 36—37° als farbloses, angenehm esterartig riechendes Öl über. 0.1723 g Sbst. verbrauchten beim Schütteln mit Wasser innerhalb von 10 Minuten 11.82 ccm n/10 NaOH, ber. 12.05 ccm.

0.1249 g Sbst.: 0.1164 g CO_2, 0.0334 g H_2O.
$C_3H_4O_2Cl_2$. Ber. C 25.18, H 2.80.
Gef. C 25.42, H 2.99.

[44]) R. C. Conn, A. R. Collet u. C. L. Lazzel: Journ. Amer. Soc. 54, 4370 (1932) geben den Schmp. 50.5° an.

Fraktion 4 (Sdp. 189—198°) erweist sich als Äthylenglykol.

Fraktion IV (Sdp.$_2$ 92—140°)
liefert bei erneuter Destillation folgende Fraktionen:

Fraktion IV a	89—110° (1 mm)	3.35 g
Fraktion IV b	116—126° (0.5 mm)	6.95 g
Rückstand:		0.8 g
		11.1 g

Fraktion IV a ist hauptsächlich unverändertes Mono-dichloracetyl-glykol.

Fraktion IVb erweist sich als ein Gemisch von Mono- und Di-dichloracetyl-glykol.

0.1944 g Sbst.: 0.3637 g AgCl.

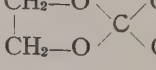
für Mono-dichloracetyl-glykol	ber. Cl 41.04.
für Di-dichloracetyl-glykol	ber. Cl 50.0 .
	gef. Cl 46.28.

Fraktion III (Sdp.$_2$ 46—58°)
besteht anfangs aus zwei nicht miteinander mischbaren, farblosen Ölen, die nach eintägigem Stehen sich vollständig gemischt haben. Hier liegt ein Gemisch von Äthylenglykol und den beiden isomeren Dichloracetyl-glykol-methyläthern vor. Zur Abtrennung des Glykols wird das Gemisch durch Erhitzen mit überschüssiger Borsäure verestert. Nach sorgfältiger Entfernung des hierbei entstehenden Wassers siedet das Gemisch der beiden isomeren Dichloracetyl-glykolmethyläther unter 1.6 mm Druck bei 69 bis 70°; Ausbeute 15.4 g. Der zurückbleibende Borsäure-glykolester bildet ein sehr zähes, gelbliches Öl: 8.5 g.

0.1517 g Sbst..: 0.1782 g CO_2, 0.0577 g H_2O.

$C_5H_8O_3Cl_2$. Ber. C 32.09, H 4.28.
Gef. C 32.04, H 4.26.

$d_4^{20} = 1.3442$; $n_\alpha^{19.2} = 1.45709$, $n_{He}^{19.2} = 1.45989$, $n_\beta^{19.2} = 1.46508$.

Gefunden M_D	Berechnet für	M_D	EM_D
38.07	$CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CHCl_2$	38.32	— 0.25
		37.75	+ 0.32

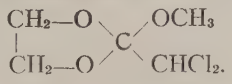
Zieht man die bei den beiden isomeren Methyläthern des Trichloracetyl-glykols beobachteten Exaltationen in Betracht, so läßt bereits die gefundene Molekular-Refraktion erkennen, daß in dem vorliegenden Dichloracetyl-glykol-methyläther trotz des einheitlichen Siedepunktes ein Gemisch der beiden isomeren Äther vorliegen muß.

Dies wird durch die Verseifung mit n/10 NaOH bestätigt.

0.2218 g Sbst. verbrauchen beim Schütteln mit Wasser in einer halben Stunde bis zur stehenbleibenden Rosafärbung 6,67 ccm n/10 NaOH, ber. für den reinen acyklischen Methyläther: 11.86 ccm n/10 NaOH. Hieraus berechnet sich die Menge an acyklischem Methyläther zu 56.24% und an cyklischem Äther zu 43.76%.

0.2557 g des Methylierungsproduktes eines anderen Ansatzes verbrauchen, unter gleichen Bedingungen verseift, 7.57 ccm n/10 NaOH, ber. 13.68 ccm. Das entspricht einem Gehalt von 55.34% acyklischem Ester und 44.19% cyklischem Ester (0.47% entfallen auf Borsäureäthylester, der durch Titration mit n/10 NaOH unter Zusatz von Glyzerin festgestellt worden ist).

Ortho-dichloressigsäure-äthylen-methylester,



Da eine Trennung der beiden isomeren Methyläther durch Destillation unmöglich ist, wird zur Isolierung des cyklischen Esters und zum Nachweis des acyklischen Esters das Gemisch der beiden Isomeren der Verseifung unterworfen.

4.85 g des Methylierungsproduktes werden durch Schütteln mit Wasser unter Neutralisation der entstehenden Dichloressigsäure mit n/10 NaOH verseift; Verbrauch an n/10 NaOH 145.2 ccm. Hierbei bleibt der Ortho-dichloressigsäure-äthylen-methylester als gelbliches Öl zurück, das in Wasser unlöslich und gegen verd. Alkali beständig ist. Er wird im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt, in Äther aufgenommen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers geht der Ortho-dichloressigsäure-äthylen-methylester unter 1.35 mm Druck zwischen 66—69° über; Ausbeute 1.7 g. Er stellt ein farbloses Öl von muffigem, für tertiäre Alkohole charakteristischem Geruch dar. Unter 9 mm Druck siedet der Ester bei 91—92.5°.

$d_4^{20} = 1.3870$; $n_D^{20} = 1.47032$.

Die Molekular-Refraktionen sind am Schluß der Arbeit in Tabelle V zusammengestellt.

0.1543 g Sbst.: 0.1824 g CO_2, 0.0571 g H_2O.

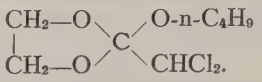
$C_5H_8O_3Cl_2$. Ber. C 32.09, H 4.28.
Gef. C 32.24, H 4.14.

Die nach der Abtrennung des cyklischen Methyläthers erhaltene wässrige Sicht wird im Extraktionsapparat nach Kutscher und Steudel erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wird der Äther unter Verwendung eines Destillieraufsatzes abdestilliert. Der zurückbleibende Glykolmonomethyläther geht unter normalem Druck zwischen 110 bis 130° über; Ausbeute 0.72 g. Das p-Nitrobenzoat zeigt einen Schmp. von 48.5—50°, der Mischschmp. mit reinem p-Nitrobenzoyl-glykolmethyläther (Schmp. 51—51.5°) liegt bei 48.5—50°.

Die ausgeätherte wässrige Schicht wird bei 50° im Vakuum eingedunstet. Als Rückstand bleibt ein gelblich-weißes Salz zurück; Ausbeute 2.03 g. Die Analyse der im Vakuum bei 110° getrockneten Substanz zeigt die Zusammensetzung des dichloressigsauren Natriums.

0.1264 g Sbst.: 0.2375 g AgCl.
$C_2HO_2Cl_2Na$. Ber. Cl 47.02.
Gef. Cl 46.48.

Ortho-dichloressigsäure-äthylen-n-butylester,



0.8 g Ortho-dichloressigsäure-äthylen-methylester (Sdp.$_9$ 91—92.5°) werden mit überschüssigem n-Butylalkohol, in den einige Blasen trocknes Salzsäuregas eingeleitet sind, 10 Stunden im Destillierkolben mit Widmer-Aufsatz auf 150 bis 155° erhitzt. Danach wird der überschüssige n-Butylalkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit verd. Natriumcarbonat-Lösung durchgeschüttelt und mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen. Nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert. Der Rückstand geht unter 10 mm Druck bei 117—119° als farbloses Öl über; Ausbeute 0.7 g = 71,4% d. Th. Der Ortho-dichloressigsäure-äthylen-n-butylester riecht etwas angenehmer als der Methylester. Gegen verd. Alkali erweist er sich ebenfalls beständig.

$d_4^{20} = 1.2123$; $n_D^{20} = 1.45451$.

(Die Molekular-Refraktionen sind in Tabelle V am Ende der Arbeit zusammengestellt.)

0.1652 g Sbst.: 0,2524 g CO_2, 0.0887 g H_2O.
$C_8H_{14}O_3Cl_2$. Ber. C 41.91, H 6.16.
Gef. C 41.67, H 6.01.

Dichloracetyl-glykol-methyläther,
$CHCl_2 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OCH_3$.

Die Darstellung der Verbindung ist im Journ. prakt. Chem. [2] 137, 316 (1933) beschrieben.

Die Molekular-Refraktion ist in Tabelle IV angegeben.

Umesterung des Dichloracetyl-glykol-methyläthers mit n-Butylalkohol und etwas Salzsäure.

7.5 g Dichloracetyl-glykol-methyläther werden mit überschüssigem, abs. n-Butylalkohol, in den einige Blasen trockne, gasförmige Salzsäure eingeleitet sind, im Destillierkolben mit Widmer-Aufsatz auf 150° erhitzt. Nach Abdestillieren des n-Butylalkohols und Glykol-monomethyläthers wird der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen der

ätherischen Lösung wird der Äther abdestilliert. Der entstandene Dichloressigsäure-butylester siedet unter 11 mm Druck bei 78—82°. Er riecht angenehm esterartig und verseift sich etwas schwieriger als die Dichloressigester der niedriger molekularen Alkohole, weil der entstehende Butylalkohol ebenfalls wenig in Wasser löslich ist.

0.2362 g Sbst. verbrauchen beim Schütteln mit Wasser unter Neutralisation in 2,5 Stunden 12.86 ccm n/10 NaOH, ber. 12.77 ccm.

0.1748 g Sbst.: 0.2485 g CO_2, 0.0817 g H_2O.
$C_6H_{10}O_2Cl_2$. Ber. C 38.92, H 5.41.
Gef. C 38.77, H 5.23.

III. Monochloracetyl-Derivate des Aethylenglykols.

Mono-monochloracetyl-glykol,

$CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.OH$.

a.) Darstellung aus Äthylenoxyd und Monochloressigsäure.

Nach zahlreichen Ansätzen unter den verschiedensten Versuchsbedingungen mit und ohne Katalysatoren ($FeCl_3$, $ZnCl_2$, H_2SO_4), bei verschiedenen Temperaturen, mit der ein- bis fünffachen theoretisch erforderlichen Menge Äthylenoxyd, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck führen folgende Versuchsbedingungen zu den günstigsten Ausbeuten an Mono-monochloracetyl-glykol.

In der gleichen Apparatur, wie sie schon bei der Darstellung des Monotrichloracetyl-glykols aus Äthylenoxyd und Trichloressigsäure beschrieben ist, werden in 110 g frisch destilliertes Äthylenoxyd nach und nach 47.5 g wasserfreie Monochloressigsäure eingetragen. Nach sechsstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur ist nach der Titration in ätherischer Lösung mit n/10 Natriummethylat-Lösung und Neutralrot als Indikator der größte Teil der Monochloressigsäure noch unverändert. Das Reaktionsgemisch wird darauf in eine Druckflasche gefüllt und verschlossen 6 Tage lang auf 50° erwärmt. Danach ist keine freie Monochloressigsäure mehr vorhanden. Nach Absaugen des überschüssigen Äthylenoxyds im Teilvakuum werden bei der Destillation folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I	Sdp.$_4$	105—128°	22 g
Fraktion II	Sdp.$_4$	130—190°	41.5 g
Rückstand (zersetzt sich)			35 g
			98.5 g

Fraktion I siedet nach mehrfacher Destillation im Ladenburgkolben aus Quarzglas unter 0.95 mm bei 84° und erweist sich durch die Analyse als reines Mono-monochloracetyl-glykol. Die Beschreibung der Eigenschaften siehe weiter unten.

0.1949 g Sbst.: 0.2461 g CO_2, 0.0878 g H_2O —
0.1522 g Sbst.: 0.1584 g AgCl.
$C_4H_7O_3Cl$. Ber. C 34.65, H 5.1 , Cl 25.62.
Gef. C 34.44, H 5.04, Cl 25.75.

Aus Fraktion II konnten nach fünfzehn- bis zwanzigfacher Destillation im Ladenburgkolben drei einheitliche Fraktionen erhalten werden:

Fraktion 1	$Sdp._{2}$ 142—144°
Fraktion 2	$Sdp._{0.2}$ 130—142°
Fraktion 3	$Sdp._{0.5}$ 180—195°

Fraktion 1 ($Sdp._{2}$ 142—144°).

Diese Fraktion erstarrt beim Abkühlen und bildet aus Äther-Petroläther umkristallisiert weiße, rhombische, beidseitig abgeschrägte Säulen vom Schmp. 45—46.5°.
Nach der Analyse erweist sie sich als Di-monochloracetyl-glykol.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich und verseift sich außerordentlich langsam beim Schütteln mit Wasser.

0.2509 g Subst.: 0.3100 g CO_2, 0.0856 g H_2O —
0.2514 g Subst.: 0.3361 g AgCl.

$C_6H_8O_4Cl_2$.	Ber. C 33.49,	H 3.72,	Cl 33.02.
	Gef. C 33.69,	H 3.82,	Cl 33.07.

Fraktion 2 ($Sp._{0.2}$ 130—142°).

Das zähflüssige, wasserunlösliche Öl wurde mit n/1 KOH und Wasser unter Schütteln verseift. Die Verseifung dauert 5 Tage; der ursprünglich unlösbare Ester ist dann vollkommen in Lösung gegangen.

Die wässrige Lösung wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und im Extraktionsapparat nach Kutscher und Steudel 3 Wochen mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleibt ein dickflüssiges, farbloses Öl zurück von süßlichem Geschmack, das bei 14 mm Druck zwischen 130—150° übergeht. Nach der Analyse ist es Diäthylenglykol, $HO.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.OH$ (nach der Literaturangabe siedet das Diäthylenglykol unter gewöhnlichem Druck bei 250°).

0.2167 g Subst.: 0.3626 g CO_2, 0.1780 g H_2O.

$C_4H_{10}O_3$.	Ber. C 45.28,	H 9.43.
	Gef. C 45.63,	H 9.19.

Die ursprüngliche Verbindung vom $Sdp._{0.2}$ 130—142° stellt also sehr wahrscheinlich die Monochloracetylverbindung des Diäthylen-glykols dar.

Fraktion 3 ($Sdp._{0.5}$ 180—195°).

Die Fraktion stellt ebenfalls ein zähflüssiges, wasserunlösliches Öl dar und wird genau so verarbeitet wie Fraktion 2. Nach Verdampfen des Äthers siedet der Rückstand unter 11 mm Druck bei 165—185°. Das farblose, zähflüssige Öl zeigt einen süßlichen Geschmack und ist nach der Analyse Triäthylen-glykol: $CH_2OH.CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2OH$, (nach der Literaturangabe siedet das Triäthylen-glykol unter normalem Druck bei 290°).

0.2474 g Subst.: 0.4345 g CO_2, 0.2061 g H_2O.

$C_6H_{14}O_4$.	Ber. C 48.00,	H 9.33.
	Gef. C 47.90,	H 9.32.

Die ursprüngliche Verbindung vom Sdp.$_{0.5}$ 180—195° ist demnach wahrscheinlich die Monochloracetylverbindung des Triäthylen-glykols.

b.) Darstellung des Mono-monochloracetyl-glykols aus Chloracetylchlorid und Äthylenglykol in Dioxan.

1. In der Kälte ohne Durchleiten von Kohlendioxyd.

Zu einer Lösung von 18.2 g Äthylenglykol in 45 ccm abs. Dioxan wird langsam ein Gemisch von 33.9 g Chloracetylchlorid und 25 ccm abs. Dioxan getropft. Hierbei setzt nur eine geringe Salzsäure-Entwicklung ein. Zum Schluß wird noch zwei Stunden leicht erwärmt, um die entstandene Salzsäure auszutreiben; aufgefangen 6.1 g HCl, ber. 10.72 g. Nach Abdestillieren des Dioxans im Vakuum liefert der Rückstand folgende Fraktionen:

Fraktion I	Sdp.$_1$	60—80°	14.0 g
Fraktion II	Sdp.$_1$	87—97°	12.0 g
Fraktion III	Sdp.$_1$	105—127°	10.1 g
Rückstand			0.8 g
			36.9 g

Fraktion I (Sdp.$_1$ 60—80°) wird noch einmal destilliert. Dabei geht der Hauptteil unter 0.5 mm Druck bei 55—56° über. Er erweist sich als ein Gemisch von Chloressigsäure-β-chloräthylester und etwas Glykol.

0.1416 g Sbst.: liefern bei der Bestimmung von aktivem Wasserstoff nach Zerewitinoff 7.9 ccm Methan, (t = 22°, b = 749 mm) und 0.2463 g Sbst. liefern 12.5 ccm Methan, (t = 21°, b = 749.5 mm).
gef. 3.77% und 4.13% OH.

0.2187 g Sbst.: 0.2372 g CO_2, 0.0786 g H_2O —
0.2192 g Sbst.: 0.2402 g CO_2, 0.0770 g H_2O.
$C_4H_6O_2Cl_2$. Ber. C 30.57, H 3.82.
Gef. C 29.58, 29.89; H 4.02, 3.93.

Fraktion II (Sdp.$_1$ 87—97°) ist Mono-monochloracetyl-glykol; Ausbeute 29.5%.

Fraktion III erstarrt vollkommen beim Animpfen mit reinem Di-monochloracetyl-glykol. Der Schmelzpunkt der weißen, rhombischen Säulen liegt bei 44—44.5°, Mischschmp. mit reinem Di-monochloracetyl-glykol 44—45°.

2. In der Wärme unter Durchleiten von Kohlendioxyd.

Die Darstellung unter diesen Bedingungen ist bereits im Journ. prakt. Chem. [2] **137**, 318 (1933) beschrieben.

Einwirkung von Diazomethan auf Mono-monochloracetyl-glykol.

Auch hier leitet man am besten das gasförmige Diazomethan in das unverdünnte Mono-monochloracetyl-glykol ein. In 18.5 g des

Esters ($Sdp._{1.6}$ 88°) werden nach und nach 6 g Diazomethan eingeleitet (Theorie 5.62 g). Zuerst wird das Diazomethan sehr energisch verbraucht, später verläuft die Reaktion träger. Das Reaktionsgemisch färbt sich langsam bräunlich. Gewicht nach der Methylierung 20.7 g. Bei der Destillation werden folgende Fraktionen aufgefangen.

Kondensat in der Tiefkühlvorlage			3.9 g
Fraktion I	$Sdp._{2}$	34—36°	1.4 g
Fraktion II	$Sdp._{0.2—0.4}$	54—57°	5.9 g
Fraktion III	$Sdp._{0.7}$	95—120°	7.4 g
Rückstand (tief braun)			1.9 g
			20.5 g

Das Kondensat in der Tiefkühlvorlage siedet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zwischen 121—126.5°. Es besteht, wie aus der Verseifung hervorgeht, zu 50% aus Chloressigsäure-methylester (Sdp. 127°) und zu 50% aus Glykolmonomethyläther (Sdp. 124.5°).

0.2149 g verbrauchen unter Schütteln mit Wasser und gleichzeitiger Neutralisation nach zwei Tagen insgesamt 9.95 ccm n/10 NaOH, ber. für Chloressigsäure-methylester 19.81 ccm n/10 NaOH.

Zur Trennung des Glykolmonomethyläthers und Chloressigsäuremethylesters wird die gesamte Fraktion zweimal mit überschüssiger Borsäure erhitzt und abdestilliert, wobei der Chloressigsäure-methylester unter 12 mm Druck bei 29—32° siedet.

0.1433 g Sbst. 0.1754 g CO_2, 0.0610 g H_2O.

$C_3H_5O_2Cl$. Ber. C 33.19, H 4.61.
Gef. C 33.38, H 4.76.

0.1357 g Sbst. verbrauchen beim Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation nach 13 Stunden 9.77 ccm n/10 NaOH, ber. 9.94 ccm n/10 NaOH.

Der feste Destillationsrückstand wird mit wenig konzentrierter Kalilauge zersetzt und 18—20 Mal mit frischem Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Hauptteil des Äthers ganz langsam abdestilliert und der Rückstand durch Behandeln mit p-Nitrobenzoyl-chlorid und Pyridin in das p-Nitrobenzoat verwandelt. Dieses schmilzt bei 48.5—49.5°; Mischschmp. mit reinem Glykol-methyläther-p-nitrobenzoat (Schmp. 50.5—51.5°) liegt unverändert bei 48.5—50°.

Fraktion I (Sdp.$_2$ 34—36°) besteht aus einem Gemisch von Chloressigsäure-methylester, Glykol und Chloressigsäure-glykolmethylester.

Fraktion II (Sdp. $_{0.2—0.4}$ 54—57°) enthält Monochloracetyl-glykol-methyläther und wenig Glykol, wie die Verseifung zeigt.

0.3349 g Sbst. verbrauchen beim Schütteln mit Wasser und gleichzeitiger Neutralisation nach 11 Stunden 19.49 ccm n/10 NaOH, für reinen Monochloracetyl-glykolmethyläther ber. 21.96 ccm.

Durch Erhitzen mit 1 g Borsäure und Destillation im Hochvakuum wird der Monochloracetyl-glykolmethyläther als farbloses, chloressigesterartig riechendes Öl erhalten. Unter 1.3 mm Druck siedet er bei 60°; Ausbeute 3.8 g.

$d_4^{20} = 1.2014$; $n_D^{20} = 1.43821$.

(Molekular-Refraktion s. Tabelle VII am Schluß der Arbeit.)

0.1387 g Sbst. verbrauchen unter Schütteln mit Wasser und Neutralisieren 9.21 ccm n/10 NaOH, ber. 9.09 ccm.

0.1523 g Sbst.: 0.2202 g CO_2, 0.0845 g H_2O.

$C_5H_9O_3Cl$.	Ber. C 39.34,	H 5.95.
	Gef. C 39.43,	H 6.21.

Aus Fraktion III (Sdp. $_{0.7}$ 95—120°) kristallisieren nach kurzer Zeit lange, weiße, rhombische Säulen aus, die abgesaugt werden; Ausbeute 4.1 g. Auf Ton getrocknet zeigen sie den Schmp. 44.5—45.5° und erweisen sich als Di-monochloracetyl-glykol; Mischschmelzpunkt mit reinem Di-monochloracetyl-glykol (Schmp. 45 bis 46.5°) lag bei 44.5—45.5°.

Der flüssige Anteil (3 g) ist unverändertes Mono-monochloracetyl-glykol, wie folgende Verseifung zeigt:
0.1590 g Sbst. verbrauchen beim Schütteln mit Wasser und Neutralisieren nach 12 Stunden 11.69 ccm n/10 NaOH, ber. 11.48 ccm.

Monochloracetyl-glykolmethyläther aus Glykolmonomethyläther und Chloracetylchlorid.

Zu einer Lösung von 22.8 g Glykolmonomethyläther in 70 ccm abs. Chloroform werden nach und nach 33.9 g Chloracetylchlorid, die mit 20 ccm abs. Chloroform verdünnt sind, zugetropft. Die langsam einsetzende Salzsäure-Entwicklung wird durch schwaches Erwärmen zu Ende geführt; aufgefangen 11.6 g HCl, ber. 10.85 g. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum siedet der Monochloracetyl-glykol-methyläther unter 9 mm Druck bei 83 bis 86° und unter 1.6 mm Druck bei 61°; Ausbeute 44.3 g = 96.8% d. Th.

Er besitzt die gleichen Eigenschaften wie der durch Methylierung von Mono-monochloracetyl-glykol erhaltene Methyläther.

$d_4^{20} = 1.2016$; $n_D^{20} = 1.43905$.

0.1678 g Sbst.: 0.2410 g CO_2, 0.0919 g H_2O —
0.1964 g Sbst.: 0.1872 g AgCl.

$C_5H_9O_3Cl$.	Ber. C 39.34,	H 5.95,	Cl 23.24.
	Gef. C 39.17,	H 6.13,	Cl 23.58.

IV. Trichloracetyl-Derivate von 1,3-Glykolen.

1. Mono-trichloracetyl-trimethylenglykol, $CCl_3 . CO . OCH_2 . CH_2 . CH_2 . OH$.

In der schon früher bei der Darstellung des Mono-dichloracetyl-glykols beschriebenen Apparatur wird eine Lösung von 22.8 g reinem Trimethylenglykol (Sdp.$_{11}$ 107—109°) und 70 ccm abs.

Dioxan unter lebhaftem Durchleiten von Kohlendioxyd auf 89° erwärmt. In diese Lösung läßt man 54.6 g Trichloracetyl-chlorid, die mit 35 ccm abs. Dioxan verdünnt sind, langsam eintropfen. Darauf wird noch zwei weitere Stunden unter lebhaftem Durchleiten von Kohlendioxyd auf 89—90° erwärmt; aufgefangen 11.66 g HCl, ber. 10.93 g. Nach dem Abdestillieren des Dioxans im Vakuum werden folgende Fraktionen aufgefangen:

Fraktion I	$Sdp._1$	82—95°	1.3 g
Fraktion II	$Sdp._1$	102—106°	41.3 g
Fraktion III	$Sdp._1$	135—145°	17.9 g
			60.5 g

Fraktion II stellt nahezu reines Mono-trichloracetyl-trimethylen-glykol dar; Ausbeute 62.1% d. Th.

Bei nochmaliger Destillation aus einem Ladenburgkolben aus Quarzglas geht der Ester unter 1.4 mm Druck bei 101—102.5° als farbloses, geruchloses Öl über. In Wasser ist der Ester schwerlöslich, mit verd. Alkali verseift er sich schnell zu Trimethylen-glykol und trichloressigsaurem Alkali.

0.1706 g Sbst. verbrauchen nach zehnminutenlangem Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation 7.54 ccm n/10 NaOH, ber. 7.70 ccm.

$d_4^{20} = 1.4608$; $n_D^{20} = 1.48008$.

0.2098 g Sbst.: 0.2080 g CO_2, 0.0603 g H_2O —0.2252 g Sbst. —0.4389 g AgCl.

$C_5H_7O_3Cl_3$. Ber. C 27.10, H 3.18, Cl 48.06.
Gef. C 27.04, H 3.24, Cl 48.21.

Die höhersiedende Fraktion III, die wahrscheinlich das Di-trichloracetyl-trimethylen-glykol enthält, wurde nicht weiter untersucht.

Bei längerem Stehen in Vorlagen aus gewöhnlichem Glas disproportioniert sich der Mono-ester in Trimethylenglykol und Di-trichloracetyl-trimethylenglykol.

Einwirkung von Diazomethan auf das Trichloracetyl-trimethylen-glykol.

In 19.6 g Mono-trichloracetyl-trimethylenglykol ($Sdp._{1.4}$ 101—102.5°) werden nach und nach 10 g gasförmiges Diazomethan (Theorie 3.75 g CH_2N_2) eingeleitet. Die Reaktion verläuft zuerst energisch, verlangsamt sich aber bald. Dabei färbt sich das Reaktionsprodukt braun. Die Destillation liefert folgende Fraktionen:

Kondensat in der Tiefkühlvorlage			4.2 g
Fraktion I	$Sdp._{1.5}$	64—68°	0.9 g
Fraktion II	$Sdp._{3—4.5}$	96—108°	1.6 g
Rückstand (zähes, braunes Öl) Zersetzung			12.2 g
			18.9 g

Das Kondensat in der Tiefkühlvorlage destilliert bei gewöhnlichem Druck bei 60—62° und erweist sich als reines Chloroform. Ein neuer Methylierungsversuch zeigt bei der Destillation das gleiche Bild. Auch hier wird Chloroform isoliert. Der Hauptteil, ein zähes braunes Öl, läßt sich nicht unzersetzt destillieren.

Spaltung des Mono-trichloracetyl-trimethylen-glykols mit Triäthylamin.

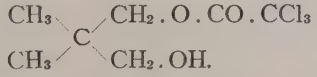
9.5 g Mono-trichloracetyl-trimethylen-glykol werden mit drei Tropfen Triäthylamin im Ladenburgkolben erhitzt. Nach einiger Zeit destillierten bei 60—62° 3.7 g Chloroform über. Darauf wird noch kurze Zeit bei schwachem Unterdruck destilliert. Dabei kondensieren sich weitere 1.2 g Chloroform in der zwischengeschalteten Tiefkühlvorlage. Insgesamt sind also 4.9 g Chloroform entstanden; theoretisch zu erwarten sind 5,15 g Chloroform. Der Rückstand im Ladenburgkolben ist ein zähes, dunkelbraunes Öl, das sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren läßt; Gewicht 4.2 g. Es ist, wie bereits im theoretischen Teil erörtert, wahrscheinlich mit dem Hauptprodukt der Methylierung des Mono-trichloracetyl-trimethylen-glykols identisch und stellt einen hochmolekularen acyklischen Kohlensäure-ester des Trimethylenglykols von der Formel:

$$—O\,.\,(CH_2)_3O\,.\,CO\,.\,O(CH_2)_3O\,.\,CO\,.\,O(CH_2)\,.\,O—$$

dar.

Um dies zu beweisen, werden 3.298 g des Rückstandes mit Methylalkohol und 25 ccm 2 n-methylalkoholischer Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Dabei geht das Öl vollkommen in Lösung; gleichzeitig fällt ein weißer Niederschlag von Natriumcarbonat aus. Beim Absaugen werden 1.6 g Natriumcarbonat erhalten. Die methylalkoholisch-wässrige Lösung ergibt nach dem Neutralisieren mit Salzsäure und Destillieren 0.82 g Trimethylenglykol vom Siedepunkt 155—195°. Dasselbe besitzt einen süßlichen Geschmack, ist mischbar mit Wasser, dagegen unlöslich in Äther.

2. Mono-trichloracetyl-dioxy-tetramethyl-methan,



Zu einer Lösung von 31 g Dioxy-tetramethyl-methan (Schmp. 129°) in 100 ccm abs. Chloroform werden nach und nach 50 g Trichloracetyl-chlorid, die mit 20 ccm abs. Chloroform verdünnt sind, zugetropft. Die langsam einsetzende Salzsäure-Entwicklung wird durch gelindes Erwärmen beendet. Nach Abdestillieren des Chloroforms werden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I	$Sdp._3$	90—100°	5.3 g
Fraktion II	$Sdp._4$	110—115°	59.0 g
Fraktion III	$Sdp._4$	140—150°	7.6 g
			71.9 g

Fraktion I enthält zum größten Teil unverändertes Dioxy-tetramethyl-methan.

Fraktion II ist der Mono-trichloressigester des Dioxy-tetramethyl-methans; Ausbeute 79% d.Th. Er stellt eine farblose, zähe Flüssigkeit von limonenartigem Geruch dar und siedet im Ladenburgkolben destilliert unter 9 mm Druck bei 133.5 bis 134°, unter 0.45 mm Druck bei 99°. In Wasser ist der Ester unlöslich; mit verd. Alkali verseift er sich langsam zu Dioxy-tetramethyl-methan und trichloressigsaurem Alkali. 0.8688 g Sbst. verbrauchen beim Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation in 23 Stunden 35.11 ccm n/10 NaOH, ber. 34.82 ccm.

Beim Schütteln mit konz. wässrigem Ammoniak entsteht wie bei allen Trichloressig-estern sofort Trichlor-acetamid. vom Schmp. 137.5 bis 138.5°; die Literatur gibt als Schmp. 140—141° an.

Bei längerem Aufbewahren in Vorlagen aus gewöhnlichem Glas disproportioniert sich der Mono-ester zu Dioxy-tetramethyl-methan und Di-trichloracetyl-dioxy-tetramethylmethan.

$d_4^{20} = 1.3436$; $n_D^{20} = 1.47422$.

0.1982 g Sbst.: 0.2429 g CO_2, 0.0772 g H_2O.

$C_7H_{11}O_3Cl_3$.	Ber. C 33.67,	H 4.42.
	Gef. C 33.42,	H 4.36.

Fraktion III besteht zum größten Teil aus Di-trichloracetyl-dioxy-tetramethylmethan und etwas Mono-trichloracetyl-verbindung.

0.1761 g Sbst.: 0.3590 g AgCl.

$C_9H_{10}O_4Cl_6$.	Ber. Cl 53.9 .	
	Gef. Cl 50.43.	

Einwirkung von Diazomethan auf das Mono-trichloracetyl-dioxy-tetramethylmethan

In eine Lösung von 10 g der obigen Verbindung und 10 ccm abs. Chloroform werden nach und nach 5 g gasförmiges Diazomethan eingeleitet (theoretisch: 1.7 g). Anfangs reagiert das Diazomethan lebhaft, später verläuft die Reaktion sehr träge.

Methoxyl-Bestimmung des Reaktionsgemisches:

0.1791 g Sbst.: 2.8 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_8H_{13}O_3Cl_3$.	Ber. OCH_3	11.78.
	Gef. OCH_3	4.85.

Bei der Destillation werden 1.8 g eines farblosen Öls erhalten, das unter 2 mm Druck bei 75—78° siedet.

Methoxyl-Bestimmung dieser Fraktion:

0.1891 g Sbst.: 3.2 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_8H_{13}O_3Cl_3$.	Ber. OCH_3	11.78.
——➤	Gef. OCH_3	5.25.

Der Rückstand stellt eine zähe, dunkelbraune Masse dar, die viel Stickstoff enthält. Sie läßt sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren. Gewicht des Rückstandes 9 g.

Methoxyl-Bestimmung des Rückstandes:

0.1232 g Sbst.: 1.45 ccm n/10 $AgNO_3$.
Gef. OCH_3 3.65.

Spektrochemisches Beobachtungsmaterial.

Tabelle I.

Trichloressigester und acyklische Derivate des Mono-trichloracetyl-glykols.

Nr.	Substanz.	t^0	d^t	$n_\alpha{}^t$	$n_D{}^t$	$n_\beta{}^t$	$n_\gamma{}^t$	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
								Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1	$CCl_3.CO.OCH_3$.	17.8	1.4907	1.45547	1.45869	1.46408	1.46966	32.14	32.32	32.31	32.51	0.53	0.52	0.86	0.86	+0.18	+0.20	—0.01	+0.01
2	$CCl_3.CO.OC_2H_5$.	17.7	1.3900	1.44827	1.45159	1.45703	1.46217	36.74	36.89	36.93	37.12	0.60	0.62	0.97	0.99	+0.15	+0.19	+0.02	+0.02
3	$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.OCH_3$.	19.2	1.3873	1.45388	1.45662	1.46271	1.46790	42.98	43.22	43.19	43.44	0.69	0.72	1.10	1.15	+0.24	+0.25	+0.03	+0.05
4	$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$:																		
	a) aus Trichloracetyl-glykol und Acetylchlorid.	20.3	1.4468	1.46344	1.46607	1.47212	1.47736	47.58	47.52	47.82	47.76	0.77	0.77	1.24	1.22	—0.06	—0.06	0	—0.02
	b) aus Trichloracetyl-chlorid und Glykol-monacetat.	20.8	1.4442	1.46334	1.46597	1.47202	1.47737	—	47.60	—	47.83	—	0.77	—	1.23	+0.02	+0.01	0	—0.01
5	$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2Cl$: a) aus Trichloracetyl-glykol und Thionylchlorid.	19.2	1.5285	1.47847	1.48128	1.48770	1.49321	41.58	41.87	41.79	42.07	0.69	0.69	1.10	1.10	+0.29	+0.28	0	0
	b) aus Trichloracetyl-chlorid und Äthylen-chlorhydrin.	18.2	1.5342	1.47933	1.48215	1.48858	1.49419	—	41.77	—	41.98	—	0.69	—	1.10	+0.19	+0.19	0	0

Tabelle II.

Mono-trichloracetyl-glykol.

Nr.	$CCl_3 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OH$.	t^0	d^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	M_β-M_α Ber.	M_β-M_α Gef.	M_γ-M_α Ber.	M_γ-M_α Gef.	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
1	aus Äthylenoxyd und Trichloressigsäure; Sdp.$_{1.9}$ 92° (viermal destilliert).	18.1	1.5140	1.47914	1.48243	1.48857	1.49399	38.26	38.86	38.45	39.09	0.61	0.65	0.99	1.02	+0.60	+0.64	+0.04	+0.03
	Sdp.$_{2.2}$ 94° (fünfmal destilliert).	19.6	1.5154	1.47905	1.48235	1.48829	1.49370	—	38.82	—	39.04	—	0.64	—	1.01	+0.56	+0.59	+0.03	+0.02
2	aus Trichloracetyl-chlorid und Äthylenglykol; Sdp.$_{0.8}$ 83° (viermal destilliert).	21.1	1.5308	1.48030	1.48302	1.48976	—	38.26	38.51	38.45	38.70	0.61	0.64	0.99	—	+0.25	+0.25	+0.03	—
	Sdp.$_{1.75}$ 89° (fünfmal destilliert).	18.9	1.5335	1.48069	1.48428	1.49004	1.49554	—	38.47	—	38.72	—	0.64	—	1.01	+0.21	+0.27	+0.03	+0.02

Tabelle III.

Ortho-trichloressigsäure-äthylen-alkylester.

Nr.	Substanz.	t^0	d^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef	M_D Ber.	M_D Gef.	M_β-M_α Ber	M_β-M_α Gef.	M_γ-M_α Ber.	M_γ-M_α Gef.	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
1	$CH_2—O$ / $CH_2—O$ > C < OC_2H_5 / CCl_3.	18.5	1.4303	1.74662	1.47914	1.48518	1.49029	47.03	46.48	47.24	46.69	0.71	0.71	1.16	1.14	− 0.54	—0.55	0	—0.03
2	$CH_2—O$ / $CH_2—O$ > C < $O—n—C_3H_7$ / CCl_3.	19.9	1.3699	1.47330	1.47640	1.48176	1.48699	51.62	51.11	51.85	51.40	0.78	0.78	1.27	1.26	—0.51	—0.45	0	—0.01
3	$CH_2—O$ / $CH_2—O$ > C < $O—n—C_4H_9$ / CCl_3.	18.8	1.3222	1.47242	1.47493	1.48078	1.48581	56.22	55.84	56.47	56.10	0.85	0.84	1.39	1.35	—0.38	—0.37	—0.01	—0.04

Tabelle IV.

Mono-dichloracetyl-glykol und der acyklische Methyläther.

Nr.	Substanz.	t^0	d^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
								Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1	$CHCl_2 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OH$: a) aus Äthylenoxyd und Dichloressigsäure.	20.4	1.4291	1.47036	1.47327	1.47921	1.48443	33.42	33.79	33.58	33.97	0.53	0.55	0.85	0.86	+0.37	+0.39	+0.02	+0.01
	b) aus Dichloracetylchlorid und Äthylenglykol.	20.1	1.4382	1.46957	1.47248	1.47833	1.48365	—	33.53	—	33.70	—	0.53	—	0.86	+0.11	+0.12	0	+0.01
2	$CHCl_2 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OCH_3$.	20.6	1.3087	1.44848	1.45130	1.45694	1.46177	38.14	38.28	38.32	38.49	0.60	0.62	0.97	0.98	+0.14	+0.17	+0.02	+0.01

Tabelle V.

Ortho-dichloressigsäure-äthylen-alkylester.

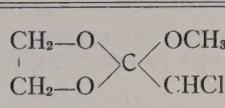
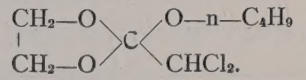
Nr.	Substanz.	t^0	d^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
								Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1		22.2	1.3850	1.46692	1.46933	1.47498	1.47953	37.59	37.45	37.75	37.62	0.56	0.55	0.91	0.86	−0.14	−0.13	−0.01	−0.04
2		19.1	1.2131	1.45248	1.45492	1.46032	1.46513	51.38	50.98	51.61	51.22	0.77	0.76	1.25	1.23	−0.40	−0.39	−0.01	−0.02

Tabelle VI.

Mono-monochloracetyl-glykol.

	$CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.OH$:	t^0	d^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
								Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
a	aus Äthylenoxyd und Monochloressigsäure.	20.2	1.3238	1.45758	1.46040	1.46569	1.47055	28.58	28.53	28.72	28.68	0.44	0.44	0.71	0.69	−0.05	−0.04	0	−0.02
b	aus Monochloracetyl-chlorid und Äthylen-glykol.	19.1	1.3311	1.45848	1.46130	1.46668	1.47144	—	28.42	—	28.57	—	0.44	—	0.69	−0.16	−0.15	0	−0.02

Tabelle VII.

Monochloracetyl-glykol-methyläther.

	$CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.OCH_3$.	t^0	d^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
								Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
a	aus Monochloracetyl-glykol und Diazomethan.	18 1	1.2031	1.43680	1.43906	1.44449	1.44912	33.30	33.20	33.45	33.35	0.52	0.51	0.83	0.81	−0.10	−0.10	−0.01	−0.02
b	aus Chloracetylchlorid und Glykolmonomethyläther.	21.1	1.2006	1.43609	1.43855	1.44379	1.44844	—	33.22	—	33.39	—	0.51	—	0.81	−0.08	−0.07	−0.01	−0.02

Tabelle VIII.

Mono-trichloressigester von 1.3-Glykolen.

Nr.	Substanz.	t^0	d^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
								Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1	$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2CH_2.OH$.	19.3	1.4614	1.47769	1.48040	1.48683	—	42.86	42.87	43.07	43.08	0.68	0.70	—	—	+0.01	+0.01	+0.02	—
2	$CH_3 \diagdown C \diagup CH_2.O.CO.CCl_3$ $CH_3 \diagup \quad \diagdown CH_2.OH$	19.3	1.3440	1.47184	1.47454	1.48050	1.48581	52.06	51.96	52.30	52.22	0.82	0.82	1.33	1.31	−0,1	−0.08	0	−0.02

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg im Dezember 1930 begonnen und Ende Februar 1933 abgeschlossen.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. Meerwein,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine stete Anteilnahme und Hilfsbereitschaft zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Dr. K. v. Auwers sage ich auch an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank.

Lebenslauf.

Am 4. März 1907 wurde ich, Heinz, Erich Sönke in Stettin als Sohn des Oberpostsekretärs Julius Sönke und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Wischow, geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Nach dreijährigem Besuch der Vorschule besuchte ich die Friedrich-Wilhelms-Schule zu Stettin (Realgymnasiale Abteilung), die ich Ostern 1926 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf studierte ich bis Ostern 1928 an der Philipps-Universität zu Marburg Chemie, Physik, Mathematik und nahm an den akademischen Lehrgängen zur Ausbildung von Turn-, Sport- und Schwimmlehrern teil. Ende Februar 1928 bestand ich das Turn-, Sport- und Schwimmlehrerexamen. Von Ostern 1928 studierte ich dann Chemie und bestand am 26. März 1929 das erste Verbandsexamen, verbunden mit Prüfung in Physik.

Im Sommersemester 1929 studierte ich an der Universität Wien, von Herbst 1929 ab wieder in Marburg. Das zweite Verbandsexamen, verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie, bestand ich am 9. Dezember 1930. Mit der vorliegenden Untersuchung war ich von Dezember 1930 bis Ende Februar 1933 beschäftigt. Am 29. April 1933 bestand ich das Rigorosum. Vom 1. Mai bis 31. August war ich als Assistent bei Herrn Professor M. Baur am pharmakologischen Institut der Universität tätig. Gleichzeitig habe ich an der „Schule zur Ausbildung von Technischen Assistentinnen an medizinischen Instituten" den Chemieunterricht erteilt. Seit dem 1. September bin ich Assistent bei Herrn Professor Dr. H. Meerwein am Chemischen Institut der Universität.

Meine akademischen Lehrer waren

in Marburg:

Anschütz, v. Auwers, Baars, Grüneisen, Heidegger, Heiler, Hensel, Jaeck, Kutscher, Krollpfeiffer, Meerwein, Schäfer, Senftleben, Strecker, Thiel, Valeton, Weigel und Wittig;

in Wien:

Feigl, Schmid und Späth.

Ihnen allen bin ich für die vielseitige Anregung zu großem Dank verpflichtet.